

**SYSTEMATISCHE STRUKTURCHEMISCHE
UNTERSUCHUNGEN AN CYANOMETALLATEN DES
ZINKS, CADMIUMS UND QUECKSILBERS**

von

Roland Bauer

aus

Donaustauf

1973 M 30 2



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**SYSTEMATISCHE STRUKTURCHEMISCHE
UNTERSUCHUNGEN AN CYANOMETALLATEN DES
ZINKS, CADMIUMS UND QUECKSILBERS**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Roland Bauer
aus
Donaustauf

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaft-
lichen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg.

SYSTEMATISCHE STRUKTURENTWICKELUNG
UNTERSUCHUNGEN AN CYANOPHYTES
IN DER GABRIELLE UND GUCKELBERG

Die Naturwissenschaftliche Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
hat am 16. Juli 1973
in der Sitzung des Dekans



Tag der mündlichen Prüfung: 16. Juli 1973

Dekan: Universitätsprofessor Dr. W. Heumann

1. Berichterstatter: Privatdozent Dr. G. Thiele

2. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. Behrens

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom März 1971 bis Mai 1973 am Institut für Anorganische Chemie I an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt.

Mein besonderer Dank gilt
Herrn Priv. Doz. Dr. G. THIELE für die Überlassung des
Themas dieser Arbeit und seine wertvollen wissenschaft-
lichen Anregungen und Ratschläge.

Herrn Professor Dr. K. BRODERSEN bin ich für das mir
stets entgegengebrachte Vertrauen zu Dank verpflichtet.

Herrn Priv. Doz. Dr. D. BREITINGER danke ich für die
Unterstützung bei der Anfertigung des schwingungs-
spektroskopischen Teils dieser Arbeit.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
Zusammenfassung	3
1. Einführung	9
1. 1. Allgemeines	9
1. 2. Das Cyanid-Ion und seine Konfiguration	11
1. 3. Zur Struktursystematik von A_2BX_4 -Verbindungen	13
1. 4. Koordinationszahlen und Verknüpfungsprinzipien	15
2. Literaturüberblick	17
3. Problemstellung	20
4. Präparative und röntgenographische Untersuchungen an Cyanometallaten des Zinks, Cadmiums und Quecksilbers	22
4. 1. Allgemeines	22
4. 2. Untersuchungen am System $LiCN-M(CN)_2$ mit $M=Zn, Cd, Hg$	23
4. 2.1. Darstellung von wasserfreiem $LiCN$...	23
4. 2.2. Darstellung und Charakterisierung wasserfreier Lithiumcyanometallate ..	25
4. 3. Untersuchungen am System $NaCN-M(CN)_2$ mit $M=Zn, Cd, Hg$	28
4. 4. Untersuchungen am System $TlCN-M(CN)_2$ mit $M=Zn, Cd, Hg$	29
4. 5. Untersuchungen am System $RbCN-M(CN)_2$ bzw. $CsCN-M(CN)_2$ mit $M=Zn, Cd, Hg$	32
4. 5.1. Präparatives	32
4. 5.2. Röntgenographische Charakterisierung der Tetracyanometallate	34
4. 5.3. Röntgenographische Charakterisierung der Tricyanometallate	36
4. 5.4. Röntgenographische Charakterisierung der Cyano-jodo-merkurate	39

5.	Strukturuntersuchungen an $\text{RbCd}(\text{CN})_3$.	42
5. 1.	Darstellung und Eigenschaften	42
5. 2.	Elementarzelle und Raumgruppe	42
5. 3.	Strukturbestimmung	43
5. 3.1.	PATERSON-Synthese und Struktur- vorschlag	44
5. 3.2.	Strukturfaktorrechnung, FOURIER-Syn- these, Differenz-FOURIER-Synthese, Strukturverfeinerung	46
5. 3.3.	Parameter, Atomabstände und Winkel ..	50
5. 3.4.	Strukturdiskussion	54
6.	Schwingungsspektroskopische Unter- suchungen an $\text{MCd}(\text{CN})_3$ (M=Rb,Cs)	59
7.	Strukturuntersuchungen an $\text{CsHg}(\text{CN})_3$.	68
7. 1.	Elementarzelle und Raumgruppe	68
7. 2.	Intensitätsmessung- und korrektur ...	69
7. 3.	PATERSON-Synthese und Struktur- vorschlag	71
7. 4.	Strukturfaktorrechnung, FOURIER-Syn- these, Strukturverfeinerung	74
7. 5.	Diskussion der Struktur	78
8.	Schwingungsspektroskopische Unter- suchungen an $\text{MHg}(\text{CN})_3$ (M=Rb,Cs)	87
9.	Strukturuntersuchungen an $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$	93
9. 1.	Darstellung und Eigenschaften	93
9. 2.	Elementarzelle und Raumgruppe	94
9. 3.	Intensitätsmessung- und korrektur ...	95
9. 4.	PATERSON-Synthese und Struktur- vorschlag	96
9. 5.	Strukturfaktorrechnung, FOURIER-Syn- these, Strukturverfeinerung	99

	Seite
9. 6.	Parameter, Atomabstände und Winkel .. 101
9. 7.	Diskussion der Struktur 105
10.	Strukturuntersuchungen an $\text{Tl}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ 113
10. 1.	Struktursystematische Beziehungen ... 113
10. 2.	Elementarzelle und Raumgruppe 114
10. 3.	Versuch einer Strukturbestimmung mit geschätzten Filmdaten 114
10. 4.	Strukturbestimmung mit Meßdaten vom Einkristalldiffraktometer 118
10. 4.1.	Intensitätsmessung und -korrektur ... 118
10. 4.2.	PATTERSON-Synthese, Modellentwicklung, Raumgruppenbeziehungen, Strukturfaktorrechnungen 119
10. 4.3.	Differenz-FOURIER-Synthese, Strukturverfeinerung 125
10. 5.	Parameter, Atomabstände und Winkel .. 129
10. 6.	Beschreibung der Struktur 131
11.	Experimenteller Teil 133
11. 1.	Herstellung von LiCN 133
11. 2.	Darstellung von $\text{Li}_2\text{M}(\text{CN})_4$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) 134
11. 3.	Analyse der Lithiumtetracyanometallate 137
11. 3.1.	Ausführung der Analysen 137
11. 3.2.	Analysenergebnisse 137
11. 4.	Darstellung von $\text{Tl}_2\text{M}(\text{CN})_4$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) 138
11. 5.	Analysen der Thalliumtetracyanometallate 139
11. 5.1.	Ausführung der Analysen 139
11. 5.2.	Analysenergebnisse 139
11. 6.	Darstellung von $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ bzw. $\text{A}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$ ($\text{A}=\text{Rb}, \text{Cs}$) 140

11. 7.	Darstellung der Tricyanometallate $AM(CN)_3$ (A=Rb,Cs; M=Cd,Hg)	141
11. 8.	Ausführung der Analysen	143
11. 9.	Dichtebestimmung	144
11.10.	Aufnahmen der Schwingungsspektren ...	145
11.11.	Röntgenographische Untersuchungen ...	145
11.11.1.	Pulveraufnahmen	145
11.11.2.	Einkristallaufnahmen	168
11.11.3.	Bestimmung der relativen Intensitäten	169
11.12.	Tabellen der Strukturfaktoren	169
11.13.	Durchführung der Berechnungen	200
12.	Literaturverzeichnis	202

Zusammenfassung

Als Beitrag zur Strukturchemie von Cyanokomplexen wurden präparative, schwingungsspektroskopische und röntgenographische Untersuchungen an Alkalicyanometallaten des Zinks, Cadmiums und Quecksilbers durchgeführt.

Nachdem für die Kaliumverbindungen z.B. $K_2Zn(CN)_4$ eine Spinellstruktur beobachtet wird, erschienen Strukturuntersuchungen an den entsprechenden Verbindungen mit kleineren und größeren Radien der Alkaliionen besonders interessant, da hier mit dem Auftreten anderer hochsymmetrischer Oxidstrukturen zu rechnen war.

Die röntgenographischen Daten der im Rahmen dieser Arbeiten erstmals dargestellten bzw. charakterisierten Verbindungen sind in folgender Tabelle aufgeführt:

Verbindung	Eigenschaften	Röntgendaten	Struktur (Raumgruppe)
$Li_2Zn(CN)_4$	farbloses hydrolyseempfindliches Pulver	$a = 11.847 \text{ \AA}$ $Z = 8$ $d_{r\ddot{o}} = 1.46$	Fm3m spinellähnliche Struktur?
$Li_2Cd(CN)_4$	wie bei $Li_2Zn(CN)_4$	$a = 8.55 \text{ \AA}$ $c = 7.36 \text{ \AA}$ $c/a = 0.861$ $Z = 2$ $d_{r\ddot{o}} = 1.62$	P4/mmm tetragonal verzerrter Spinell?

Verbindung	Eigenschaften	Röntgendaten	Struktur (Raumgruppe)
$\text{Li}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$	wie bei $\text{Li}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$	$a = 8.50 \text{ \AA}$ $c = 7.36 \text{ \AA}$ $c/a = 0.868$ $Z = 2$ $d_{\text{rö}} = 1.99$	$P4/\text{mmm}$ isotyp zu $\text{Li}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$
$\text{Rb}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$	spröde ver- zerzte Okta- eder, oft verzwillingt $d_{\text{pyk}} = 2.84$	$a = 15.735 \text{ \AA}$ $b = 9.16 \text{ \AA}$ $c = 16.30 \text{ \AA}$ $\beta = 108.75^\circ$ $Z = 8$ $d_{\text{rö}} = 2.84$	$C2/c-C_{2h}^6$ $Cc -C_s^4$
$\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$	stark ver- zerzte, farb- lose Oktaeder $d_{\text{pyk}} = 2.56$	$a = 14.469 \text{ \AA}$ $b = 9.198 \text{ \AA}$ $c = 8.575 \text{ \AA}$ $\beta = 109.69^\circ$ $Z = 4$ $d_{\text{rö}} = 2.69$	$C2/c-C_{2h}^6$ isolierte $\text{Zn}(\text{CN})_4^-$ - Tetraeder mit ein- gelagerten Cs^+ - Ionen (ähnlich zum β - Na_2SO_4 -Typ)
$\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	glasklare Parallel- epipede $d_{\text{pyk}} = 2.58$	$a = 8.428 \text{ \AA}$ $b = 15.562 \text{ \AA}$ $c = 9.155 \text{ \AA}$ $\beta = 106.15^\circ$ $Z = 4$ $d_{\text{rö}} = 2.61$	$P2_1/c-C_{2h}^5$ Inselstruktur mit isolierten $\text{Zn}(\text{CN})_4^-$ Tetra- edern
$\text{Cs}_2\text{Hg}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	farblose Nadeln, die an Luft rasch verwittern $d_{\text{pyk}} = 3.00$	$a = 12.367 \text{ \AA}$ $b = 10.428 \text{ \AA}$ $c = 10.313 \text{ \AA}$ $\beta = 111.48^\circ$ $Z = 4$ $d_{\text{rö}} = 3.16$	$C2/c-C_{2h}^6$ $Cc -C_s^4$

Verbindung	Eigenschaften	Röntgendaten	Struktur (Raumgruppe)
$\text{Tl}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$	reguläre Oktaeder, optisch isotrop $d_{\text{pyk}} = 3.94$	$a = 24.976 \text{ \AA}$ $Z = 64$ $d_{\text{rö}} = 3.95$	$F\bar{4}3c-T_d^5$ verzernte "Doppelspinell"-Struktur
$\text{Tl}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$	wie bei $\text{Tl}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ $d_{\text{pyk}} = 4.15$	$a = 25.39 \text{ \AA}$ $Z = 64$ $d_{\text{rö}} = 4.06$	$F\bar{4}3c-T_d^5$ isomorph zu $\text{Tl}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$
$\text{Tl}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$	wie bei $\text{Tl}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ $d_{\text{pyk}} = 4.63$	$a = 25.234 \text{ \AA}$ $Z = 64$ $d_{\text{rö}} = 4.72$	$F\bar{4}3c-T_d^5$ isomorph zu $\text{Tl}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$
$\text{RbCd}(\text{CN})_3$	farblose Blättchen oder Nadeln $d_{\text{pyk}} = 2.61$	$a = 4.715 \text{ \AA}$ $b = 8.727 \text{ \AA}$ $c = 16.859 \text{ \AA}$ $Z = 4$ $d_{\text{rö}} = 2.64$	$\text{Pbcm}-D_{2h}^{11}$ gewinkelte $\infty [\text{Cd}(\text{CN})_2(\text{CN})_{2/2}] -$ Tetraederketten (Pyroxen-Typ)
$\text{RbHg}(\text{CN})_3$	farblose Blättchen $d_{\text{pyk}} = 3.50$	$a = 8.656 \text{ \AA}$ $b = 16.186 \text{ \AA}$ $c = 9.708 \text{ \AA}$ $Z = 8$ $d_{\text{rö}} = 3.56$	$\text{Pbca}-D_{2h}^{15}$ isomorph zu $\text{CsHg}(\text{CN})_3$
$\text{CsCd}(\text{CN})_3$	wie bei $\text{RbCd}(\text{CN})_3$ $d_{\text{pyk}} = 2.84$	$a = 4.836 \text{ \AA}$ $b = 8.974 \text{ \AA}$ $c = 17.264 \text{ \AA}$ $Z = 4$ $d_{\text{rö}} = 2.87$	$\text{Pbcm}-D_{2h}^{11}$ isomorph zu $\text{RbCd}(\text{CN})_3$

Verbindung	Eigenschaften	Röntgendaten	Struktur (Raumgruppe)
$\text{CsCd}(\text{CN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	klare würfel- förmige Kri- stalle $d_{\text{pyk}} = 2.82$	$a = 13.423 \text{ \AA}$ $b = 12.679 \text{ \AA}$ $c = 18.457 \text{ \AA}$ $\beta = 90.0^\circ$ $Z = 16$ $d_{\text{rö}} = 2.89$	$I2/c-C_{2h}^6$ $Ic -C_s^4$
$\text{CsHg}(\text{CN})_3$	wie bei $\text{RbHg}(\text{CN})_3$ $d_{\text{pyk}} = 3.62$	$a = 8.847 \text{ \AA}$ $b = 16.880 \text{ \AA}$ $c = 9.969 \text{ \AA}$ $Z = 8$ $d_{\text{rö}} = 3.67$	$\text{Pbca}-D_{2h}^{15}$ isolierte tri- gonal-planare $\text{Hg}(\text{CN})_3$ -Grup- pen
$\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{J}$	feine Nadeln, glänzende Blättchen $d_{\text{pyk}} = 4.08$	$a = 9.643 \text{ \AA}$ $b = 16.832 \text{ \AA}$ $c = 4.540 \text{ \AA}$ $Z = 4$ $d_{\text{rö}} = 4.19$	$\text{Amam}-D_{2h}^{17}$ $\text{Ama2}-D_{2v}^{16}$ $\text{A2}_1\text{ma}-C_{2v}^{12}$
$\text{CsHg}(\text{CN})_2\text{J}$	wie bei $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{J}$ $d_{\text{pyk}} = 4.25$	$a = 9.830 \text{ \AA}$ $b = 17.333 \text{ \AA}$ $c = 4.636 \text{ \AA}$ $Z = 4$ $d_{\text{rö}} = 4.31$	$\text{Amam}-D_{2h}^{17}$ $\text{Ama2}-D_{2v}^{16}$ $\text{A2}_1\text{ma}-C_{2v}^{12}$ isomorph zu $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{J}$

Für vollständige Strukturbestimmungen mit Einkristall-
methoden wurden die Verbindungen $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$, $\text{Tl}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$,
 $\text{RbCd}(\text{CN})_3$ und $\text{CsHg}(\text{CN})_3$ ausgewählt.

Im $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ liegt ein lockerer Verband von isolierten
 $\text{Zn}(\text{CN})_4^-$ Tetraedern mit eingelagerten Cs^+ - Ionen vor.

Zum besseren Verständnis der Koordinationsverhältnisse an den Cs- Atomen, die von acht CN- Gruppen in Form eines komplizierten Koordinationspolyeders umgeben sind, kommt man unter Berücksichtigung der Strukturverwandtschaft zum β - Na_2SO_4 -Typ.

Eine Strukturbestimmung am $\text{Tl}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ gelang unter Berücksichtigung der Beziehungen zwischen den Raumgruppen des im Spinelltyp auftretenden $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ (Fd3m) und der mit achtfachen Zellvolumen kristallisierenden Thalliumverbindung ($\text{F}\bar{4}3\text{c}$). In einer deformierten kubisch-flächenzentrierten Packung der Cyanidionen werden die Tetraeder- und Oktaederlücken in Analogie zum Normalspinell besetzt. Die Struktur ist das erste Beispiel für das Auftreten eines "Doppelspinells". Trotz einer beträchtlichen Verzerrung der Cyanidpackung bleibt die hohe kubische Symmetrie der Elementarzelle erhalten.

Tricyanometallate des Cadmiums und Quecksilbers, auf deren Existenz bisher nur durch schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Lösungen geschlossen worden war, konnten erstmals isoliert und strukturell bearbeitet werden.

Im $\text{RbCd}(\text{CN})_3$ liegen gewinkelte Ketten von über gemeinsame Ecken verknüpften $\text{Cd}(\text{CN})_4$ - Tetraedern vor (Pyroxentyp).

An der Koordination der Rubidiumatome, die oktaedrisch von Stickstoffatomen terminaler CN- Gruppen aus sechs verschiedenen Tetraedern umgeben werden, sind die verbrückenden CN- Gruppen nicht beteiligt. Die Struktur kann deshalb

kristallchemisch sinnvoll als



beschrieben werden.

Das entsprechende $\text{CsHg}(\text{CN})_3$ zeigt eine enge Relation zu diesem Strukturtyp. Während jedoch die Lagen der Alkali- und Cyanidionen weitgehend erhalten bleiben, wandern die Quecksilberatome aus den Schwerpunkten der Tetraeder heraus auf die dem Brückenstickstoffatom gegenüberliegende Tetraederfläche zu, sodaß nahezu trigonal-planare $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$ Komplexeinheiten entstehen.

Auf Basis der ermittelten Strukturen wurden Faktorgruppenanalysen ausgeführt, mit deren Hilfe die Schwingungsspektren diskutiert werden. Insbesondere lassen sich die bei $\text{MCd}(\text{CN})_3$ ($\text{M}=\text{Rb}, \text{Cs}$) verbrückenden Cyanogruppen von den terminal koordinierten Gruppen spektroskopisch unterscheiden. In den Verbindungen $\text{MHg}(\text{CN})_3$ ($\text{M}=\text{Rb}, \text{Cs}$) kommt die allgemeine Lage der Anionen im Schwingungsspektrum deutlich zum Ausdruck (Aufhebung von Entartungen).

1. Einführung

1.1. Allgemeines

Bei den Kristallstrukturen der Metallhalogenide der II. Nebengruppe des Periodensystems ist der Einfluß von Grösse, Polarisierbarkeit, Elektronegativität etc. der Anionen besonders leicht zu erkennen.

Bilden die Fluoride noch weitgehend ionogene Gitter (ZnF_2 , CdF_2 im Rutiltyp⁵⁾; HgF_2 im Fluorittyp³³⁾⁴⁷⁾), so zeigt sich bei den Chloriden bzw. Bromiden und Jodiden der Übergang zu Strukturen mit mehr oder weniger hohen kovalenten Bindungsanteilen¹⁵⁾⁷⁰⁾⁷¹⁾. Eine Ausnahme bilden die Halogenide HgJ_2 ⁷⁾, $\gamma\text{-ZnCl}_2$ und ZnBr_2 ¹⁶⁾, deren Aufbau als dichteste Anionenpackung mit teilweise besetzten Tetraederlücken beschrieben werden kann.

Angeichts der Sachlage, daß der effektive Ionenradius des CN^- unter der Annahme eines kugelsymmetrischen Anions von $1.92 \text{ \AA}$ ⁶⁸⁾ mit den Radien von Halogenidionen ($r(\text{Cl}^-) = 1.81 \text{ \AA}$, $r(\text{Br}^-) = 1.95 \text{ \AA}$) durchaus vergleichbar ist, erscheint es deshalb verständlich, daß die entsprechenden Cyanide ebenfalls relativ hochsymmetrische Strukturen mit kovalentem Bindungscharakter ausbilden.

$\text{Zn}(\text{CN})_2$ ⁹¹⁾ wie das isostrukturelle $\text{Cd}(\text{CN})_2$ ⁸¹⁾ können dem sogenannten "Anticuprit"-Typ zugeordnet werden. Wie im Cu_2O liegen zwei sich durchdringende Raumnetzeinheiten vor, die nicht über M-C- oder M-N- Bindungen miteinander verknüpft sind. Jede CN- Gruppe hat zwei Metallatome als näch-

ste Nachbarn, während jedes Metallatom von vier CN- Gruppen annähernd tetraedrisch umgeben ist. Die genauen C- und N- Parameter sind noch nicht bekannt.

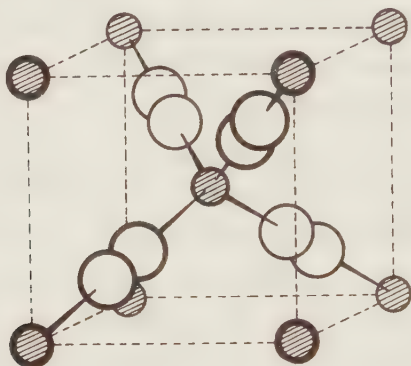


Abb. 1: Elementarzelle des $\text{Zn}(\text{CN})_2$ bzw. $\text{Cd}(\text{CN})_2$; die entsprechenden Schweratome sind schraffiert gezeichnet.

Das in wäßriger Lösung kaum dissoziierte $\text{Hg}(\text{CN})_2$ zeigt hingegen einen völlig andersartigen Aufbau ⁴⁹⁾⁷⁹⁾⁹²⁾⁹³⁾. Im wesentlichen liegen pro tetragonalen Elementarzelle acht nicht ganz lineare $\text{Hg}(\text{CN})_2$ - Moleküle so gepackt, daß für jedes Hg- Atom senkrecht dazu noch schwache Hg-N- Wechselwirkungen diskutierbar sind. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind der folgenden Abbildung zu entnehmen.

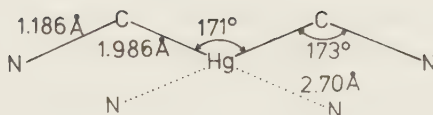


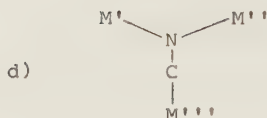
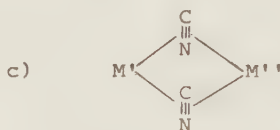
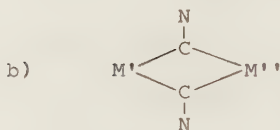
Abb. 2: Koordination des Quecksilbers im $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

1.2. Das Cyanid-Ion und seine Konfiguration

Die genaue röntgenographische Konfigurationsbestimmung der binuklearen CN- Gruppe bereitet wegen der geringen und sehr ähnlichen Streuanteile der Kohlenstoff- bzw. Stickstoffatome schon in einfachsten Ionengittern erhebliche Schwierigkeiten. Selbst Neutronenbeugungsuntersuchungen bei Raumtemperatur an pulverförmigen KCN- Proben ³⁴⁾ erbrachten keine grundsätzliche Entscheidung zwischen dem Modell eines rotationssymmetrisch frei rotierbaren Cyanid-Ions (mit einem Wirkungsbereich von $r = 1.90 - 1.92 \text{ \AA}$) einerseits und dem statistisch längs der acht $[111]$ - Richtungen im kubischen $\text{Fd}3\text{m}$ - Gitter orientiert verteilter Cyanid-Ionen ³⁸⁾ andererseits. Den bei Raumtemperatur stabilen kubischen Modifikationen der Alkali-cyanide ($\text{Na}, \text{K}, \text{Rb} = \text{NaCl-Typ}$ ⁸⁾⁸⁴⁾; $\text{Cs}, \text{Tl} = \text{CsCl-Typ}$ ⁵⁹⁾), stehen orthorhombisch- (NaCN, KCN) bzw. rhomboedrisch- (CsCN) verzerrte Tieftemperaturmodifikationen gegenüber,

in denen das Cyanid-Ion mehr die Gestalt eines Rotationsellipsoids anzunehmen scheint (über die Sonderstellung des LiCN vgl. Abschn. 4.2.1. S. 24).

Im Gegensatz zu den Alkalicyaniden, bei denen die Nachbarplätze der Metallatome von Kohlenstoff und Stickstoff statistisch besetzt werden können, taucht bei Cyanometallkomplexen grundsätzlich die Frage nach einer statisch geordneten Orientierung des Cyanid-Ions im Kristallfeld des Zentralatoms auf. Prinzipiell sind unter anderem Konfigurationen folgender Art möglich:



Kohlenstoff- bzw. Stickstoffatome sind beliebig vertauschbar.

Zahlreiche Versuche durch Vergleiche indirekter röntgenographischer Kriterien, wie iso- bzw. anisotroper Temperaturfaktoren ³⁵⁾⁷⁷⁾, Bindungswinkel oder -längen ²⁵⁾²⁶⁾, R- Werte ²⁷⁾ etc. verschiedener Konfigurationsmodelle eindeutige Koordinationsverhältnisse festzulegen, führten zu keinen plausiblen Unterscheidungsmöglichkeiten.

1.3. Zur Struktursystematik von A_2BX_4 - Verbindungen

Bei den A_2BX_4 - Verbindungen, zu deren wichtigsten Vertretern die Spinelle gehören, wurde bereits 1931 von GOLDSCHMIDT ⁴²⁾ versucht, Zusammenhänge zwischen Ionenradien (Polarisierbarkeit) und ausgebildeten Strukturen aufzustellen. Neuere Beiträge lieferte 1964 GATTOW ⁴¹⁾, dessen strukturchemische Volumenregel einen einfachen linearen Zusammenhang zwischen der Summe der Ionenradien und den Volumina der Elementarzellen erbrachte. Das Steigungsmaß gibt Auskunft über Packungsdichte und Verknüpfung der Koordinationspolyeder.

Weiterführende Arbeiten von KUGIMIYA und STEINFINK 1968 ⁵⁸⁾ gingen von der Vorstellung mehr oder weniger dichter Packungen der Anionen aus, in deren Oktaeder- bzw. Tetraederlücken sich B- und A- Kationen befinden. Die Besetzungsart ist abhängig von der Wechselwirkung der Atomsorten A und B untereinander, die durch einen künstlichen Parameter, der sogenannten "Bindungskraftkonstanten" ausgedrückt werden soll. Trägt man nun für eine genügend große Anzahl von Verbindungen diesen Parameter, der aus den Elektronegativitäten und Gleichgewichtsabständen der beteiligten Atome berechnet wird gegen das Verhältnis der Ionenradien auf, so stellt man Bereiche erhöhter Häufung bestimmter Strukturtypen fest.

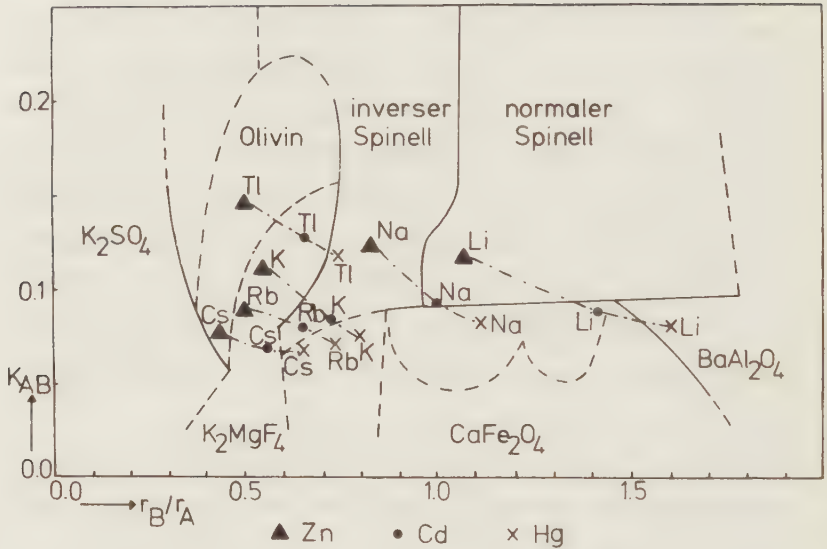


Abb. 3: Strukturdiagramm K_{AB} gegen r_B/r_A für verschiedene Tetracyanometallate $A_2B(CN)_4$ (A=Alkalimetall; B=Zn, Cd, Hg).

Ternäre Oxide lassen größtenteils befriedigende Strukturprognosen zu. Ähnlichkeiten der Streudichtevertellung zwischen A_2BX_4 - Verbindungen mit beliebigem Anion und Verbindungen des Typus A_2BO_4 sollten es gestatten, auch $A_2B(CN)_4$ - Verbindungen in ein A_2BO_4 - Diagramm einzutragen, wenn man den um den Faktor $(r_{CN^-}/r_{O^{2-}})^2$ verkleinerten Bindungskraftkonstanten Rechnung trägt. Diese Überlegung ist problematisch. Einerseits gelangt man durch eine Zunahme

der Radien der dichtesten Kugelpackungen zu einem Energiegewinn in der Besetzung von Tetraederlücken, der die Größenordnung der berechneten "Bindungskraftkonstanten" beträchtlich verändern kann, andererseits ist es durchaus denkbar, daß große Kationen eine dichteste Kugelpackung bilden, deren Besetzungslücken wahlweise von stark polarisierbaren Anionen gefüllt werden.

1.4. Koordinationszahlen und Verknüfungsprinzipien

In Verbindungen der allgemeinen Form $A_n^I BX_{n+2}$ ($n=1,2$) können unendlich dreidimensionale Ionengitter (a), zweidimensional- unendliche Schichtstrukturen (b), eindimensional- unendliche Ketten (c) oder auch isolierte Komplexe der Art BX_{n+2} (d) auftreten. Die Größe $n+2$ braucht dabei keineswegs die Koordinationszahl des Zentralatoms B wiederzugeben.

Folgende Übersichtstabelle soll eine kurze Zusammenstellung der wichtigsten Anordnungsmöglichkeiten wiedergeben:

Tabelle 1: Strukturtypen bei Komplexverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $A_n^I BX_{n+2}$ ($n=1,2$).

Baugruppe	K.Z.	Verknüpfung	Strukturmerkmale	Beispiel
BX_4	4	————	isolierte Tetraeder (d)	Li_2ZnCl_4 51) SnJ_4 64)
	4	————	isolierte planare Einheiten (d)	$Rb_2Pd(CN)_4 \cdot H_2O$ 32)

Bau- gruppe	K.Z.	Verknüp- fung	Strukturmerkmale	Beispiel	
	6	$BX_2X_{4/2}$	äquatorial über 4 Ecken verknüpfte Oktaeder (c)	$TlAlF_4$	22)
BX_4	6	$BX_2X_{4/2}$	Oktaederketten mit 2 gemeinsamen Kanten; trans/trans-Verknüp- fung (c)	$K_2HgCl_4 \cdot H_2O$ $\alpha - NbJ_4$	87) 29)
	6	$BX_2X_{4/2}$	wie oben cis/trans-Verknüp- fung	$\alpha - PtJ_4$	20)
	3	—	trigonal planar (d)	Hg_2NHBr_2 $(CH_3)_3SHgJ_3$	21) 36)
	3	—	trigonal pyramidal (d)	$K_2SnCl_4 \cdot H_2O$	56)
	4	$BX_2X_{2/2}$	Tetraederketten Sequenzfolge eins	K_2CuCl_3 $KHgJ_3 \cdot H_2O$	19) 69)
	4	$BX_2X_{2/2}$	Tetraederketten Sequenzfolge zwei	Na_2SiO_3 a) (Pyroxene)	46)
	4	$BX_2X_{2/2}$	planare cis-verknüpfte BX_4 -Einheiten	$CsCuCl_3$	86)
BX_3	6	$BX_{6/2}$	dichtest gepackte BX_3 - Schichten, alle Okta- ederlücken gefüllt; Schichtfolge: ABABAB... Raumnetzstruktur (a)	$CsNiCl_3$	83)
	6	$BX_{6/2}$	wie oben Schichtfolge: ABCABC...	$RbCaF_3$ $CsHgCl_3$	61) 67)
	6	$BX_{6/2}$	wie oben Schichtfolge: BCACBA...	$BaTiO_3$	24)
	6	$BX_2X_{4/4}$	Oktaederschichten (b)	$RbHgCl_3$	31)
	6	$BXX_{2/2}X_{3/3}$	Oktaederdoppelketten	NH_4CdCl_3	18)

a) höhere Sequenzfolgen bleiben unberücksichtigt.

2. Literaturüberblick

Im Gegensatz zu entsprechenden Halogenometallkomplexen sind oktaedrisch koordinierte Tetracyanometallate noch nicht beschrieben. Den quadratisch-planaren Cyanokomplexen (low-spin) mit d^8 - Zentralatomen ($\text{Rb}_2\text{Pd}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ³²⁾; [1,2- bis-(N- methyl-4-pyridinium)- äthyl-tetracyanonickelat(II)] ¹¹⁾ stehen die entsprechenden tetraedrisch-koordinierten Spezies des Zinks, Cadmiums und Quecksilbers mit d^{10} - Elektronenkonfiguration gegenüber.

Bereits 1922 konnte DICKINSON ³⁰⁾ unter Zuhilfenahme asymmetrischer LAUE-Aufnahmen Vermutungen von GROTH ⁴⁵⁾ über den isotropen Charakter der Verbindungen $\text{K}_2\text{M}(\text{CN})_4$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) dahingehend bestätigen, daß es gelang, enge Beziehungen zum Spinelotyp des MgAl_2O_4 herzustellen. Demnach besetzen Zink bzw. Kalium die speziellen Punktlagen 8(a) bzw. 16(d) der Raumgruppe $\text{Fd}3m-\text{O}_h^7$, während die Schwerpunkte von kugelsymmetrischen Cyanidionen auf einer 32-zähligen Punktlage mit dem Parameter 0.37 vermutet werden.

Genaue Aufschlüsse ergab 1966 eine Neutronenbeugungsanalyse von CHIDAMBARAM und SEQUEIRA ⁸⁰⁾. Im $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ wird die Bevorzugung eines statisch-geordneten Modells der Cyanidionen dadurch erreicht, daß ausschließlich eine Zn - C - N - K - Koordination vorliegt, in der Zink tetraedrisch von vier Kohlenstoff, Kalium trigonal-antiprismatisch von sechs Stickstoffatomen umgeben ist.

Im selben Jahr veröffentlichten BOK und LEIPOLDT Übersichts-

mäßig weitere präparative und röntgenographische Untersuchungen verschiedener Tetracyanometallate 12)13)14).

Die Auswertung der Pulveraufnahmen von $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$, $\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$, $\text{Rb}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$ ließen eine befriedigende Übereinstimmung mit dem Spinelltyp erkennen, während der Intensitätsverlauf bei $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$, $\text{Na}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$, $\text{Tl}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$, $\text{Tl}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$ nicht dem Verlauf normaler Spinelle entsprach. Weiterhin wurde gezeigt, daß gemischte Komplexe wie $(\text{K},\text{Rb})\text{M}(\text{CN})_4$ ($\text{M}=\text{Zn},\text{Cd},\text{Hg}$) mit den entsprechenden "Mono"-Komplexen isomorph zu sein scheinen. Einkristalluntersuchungen an prismatischen Nadeln des $\text{Tl}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$ erbrachten monokline Symmetrie mit der Raumgruppe $\text{C}2/\text{c}-\text{C}_{2\text{h}}^6$ oder $\text{Cc}-\text{C}_5^4$. Debye-Scherrer-Aufnahmen der Verbindungen $\text{Rb}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$, $\text{Cs}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$, $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ deuten auf nichtkubische Symmetrien hin.

Den Einfluß großvolumiger Alkalimetallionen machte FUNKE ³⁹⁾ in einer weiterführenden Strukturbestimmung an $\text{Rb}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$ dafür geltend, daß eine verzerrte oktaedrische Koordination am Rubidiumkation vorliegt, die von einem Übergang von der für Spinelle typische Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{m}-\text{O}_\text{h}^7$ zur niedrigsymmetrischeren Raumgruppe $\text{F}\bar{4}3\text{m}-\text{T}_\text{d}^2$ charakterisiert wird. Weiterhin konnte FUNKE ⁴⁰⁾ zeigen, daß sich für cäsiumanaloge Verbindungen weitere Symmetrieebnen ergibt. Gewisse Unstimmigkeiten und eine doch recht unbefriedigende Strukturverfeinerung lassen jedoch nur sehr grobe Aussagen über die Koordinationspolyeder der CN-Gruppen zu.

Im Hinblick auf polarographische, kinetische, infrarot-raman- und UV-spektroskopische Arbeiten an Tetracyano-

metallaten sei auf eine von FORD - SMITH ³⁷⁾ zusammengestellte Literaturübersicht hingewiesen.

Abgesehen von gemischten Cyanohalogenkomplexen ¹⁾²⁾³⁾ liegen über Tricyanometallate recht spärliche Literaturangaben vor. JANDER und GRÜTTNER ⁵²⁾ berichten 1948 über eine Darstellungsmöglichkeit für $\text{KHg}(\text{CN})_3$ in wasserfreier Blausäure aus KCN und $\text{Hg}(\text{CN})_2$, die aber auf Grund näherer IR- spektroskopischer Untersuchungen von PENNEMANN und JONES ⁷⁴⁾ stark in Zweifel gezogen wird. Die Existenz dreifach koordinierter $[\text{M}(\text{CN})_3]^-$ Komplexanionen ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) in wässriger- bzw. methanolischer Lösung neben den herkömmlichen $\text{K}_2\text{M}(\text{CN})_4$ - Verbindungen ist jedoch auf Grund eindeutiger Schwingungszuordnungen im Bereich der höherfrequenten infrarotaktiven CN- Valenzschwingungen als gesichert anzusehen. Unter anderem kommen letztgenannte Autoren auf Grund von Berechnungen der Komplexbildungskonstanten aus schwingungsspektroskopischen Daten zu dem Schluß, daß die Stabilität von Tricyanometallaten in der Reihe $\text{Hg} - \text{Cd} - \text{Zn}$ stark abnimmt.

Umso überraschender ist es, daß FUNKE ⁴⁰⁾ erstmals das $\text{CsZn}(\text{CN})_3$ als Feststoff isolieren konnte. Die röntgenographische Untersuchung ergab monokline Symmetrie mit der Raumgruppe Im . Obwohl in einer Strukturaufklärung die Parameter der CN- Lagen nicht bestimmt werden konnten, sprechen doch gewisse Rückschlüsse über die Lage der Schwermetalle, Symmetrieelemente und Morphologie für die Richtigkeit eines Strukturmodells von kettenförmig verknüpften

$\text{Zn}(\text{CN})_4$ - Tetraedern, zwischen denen sich die Cäsiumatome befinden.

3. Problemstellung

Die Verwandtschaft komplexer Alkalitetracyanometallate der II b- Metalle zu ternären Oxidspinellen wirkt überraschend. Komplexe Ionengitter hoher Symmetrie wären eigentlich nur unter der Annahme frei rotierbarer kugelsymmetrischer Anionen zu verstehen. Der Übergang zu langgestreckten, leicht polarisierbaren Anionen sollte eigentlich eher Inselstrukturen mit isolierten oder einfach verknüpften Baugruppen (s. Tabelle 1, S. 15) erwarten lassen. Ferner zeigt sich, daß der Einfluß der Alkalimetallionen auf den tatsächlich ausgebildeten Strukturtyp von erheblicher Bedeutung sein kann. Mit zunehmendem Ionenradius können sich strukturbestimmende Faktoren, wie Koordinationszahlen, Packungslücken, Schichtenfolgen etc. einschneidend verändern, sodaß Strukturprognosen sehr erschwert werden. Durch eine abrundende präparative, wie röntgenographische Untersuchung dieses Verbindungssystems soll ein Beitrag zum besseren Verständnis der Bindungs- und Strukturverhältnisse geleistet werden.

Wie aus Abschn. 1.4. hervorgeht, lassen Komplexverbindungen des allgemeinen Typus ABX_3 eine hohe Varianz an Strukturmöglichkeiten zu. Die Tendenz zur Erniedrigung der Koordinationszahlen mit zunehmenden Ionenradien der Anionen ist jedoch unverkennbar. Sie ist verbunden mit einer allgemeinen Zunahme der kovalenten Bindungsanteile, die auf

Schichten- bzw. Kettenstrukturen hindeuten.

Aus diesen Gründen erscheinen Untersuchungen an komplexen Tricyanometallaten besonders lohnend, da einerseits mit Ausnahme von $\text{CsZn}(\text{CN})_3$ keine weiteren Feststoffe isoliert werden konnten, andererseits die Frage nach den prädominanten Strukturmerkmalen von prinzipiellem strukturemischen Interesse ist.

4. Präparative und röntgenographische Untersuchungen an Cyanometallaten des Zinks, Cadmiums und Queck- silbers

4.1. Allgemeines

Zur Darstellung komplexer Cyanometallate des Zinks, Cadmiums und Quecksilbers werden in der Literatur verschiedene Möglichkeiten beschrieben. Einerseits können diese Verbindungen durch direkte Umsetzung wässriger Lösungen der Alkalicyanide mit den entsprechenden Schwermetallcyaniden erhalten werden, andererseits wird auf den indirekten Syntheseweg über entsprechende Thalliumcyanometallate durch Fällungsreaktion mit MJ- Lösungen (M=Alkalimetall) hingewiesen.

Auf diese Weise konnten zahlreiche Cyanokomplexe (vgl. Abschn. 2) besonders der rubidium- bzw. cäsiumhaltigen Verbindungstypen isoliert werden. Anfängliche Präparationsversuche zeigten jedoch rasch, daß z.T. hinsichtlich der Zusammensetzung (Kristallwassergehalt etc.) bzw. röntgenographischen Daten völlig unrichtige Angaben vorliegen.

Wie aus Abb. 3 hervorgeht, sollten Lithium- bzw. Natrium-tetracyanometallate struktursystematisch eine gewisse Sonderstellung einnehmen. Leider sind es gerade diese Stoffe, die im Falle der lithiumhaltigen Verbindungen überhaupt noch nicht, im Falle der natriumanalogen Komplexe nur recht lückenhaft beschrieben werden. Aus diesen Grün-

den erschien es wünschenswert, Lithiumcyanometallate erstmals darzustellen, wenn möglich in kristalliner Form. Zum anderen sollte eine präparative Neuüberarbeitung des gesamten Verbindungssystems zu einem besseren Einblick in die Chemie der Cyanometallate des Zinks, Cadmiums und Quecksilbers führen.

4.2. Untersuchungen am System $\text{LiCN-M}(\text{CN})_2$ mit $\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$

4.2.1. Darstellung von wasserfreiem LiCN

Zur Darstellung wasserfreier Lithiumcyanometallate sollte zunächst wasserfreies Lithiumcyanid zur Verfügung stehen. Folgende Reaktionswege boten sich an:

- a) Umsetzung von Lithium mit wasserfreier Blausäure in Benzol ⁷⁵⁾
- b) Einleiten von Cyanwasserstoff in ätherische Lithiumbutyllösung ⁵⁴⁾
- c) Reaktion von Lithium mit Silber(I)-cyanid in absolutem Tetrahydrofuran ⁷⁸⁾.

Bei Versuchen zur Darstellung nach Methode a) durch Umsetzungen in Benzol-Blausäure-Gemischen im Volumverhältnis 1:1 fiel stets durch braune Polymerisationsprodukte verunreinigtes LiCN an, sodaß es wünschenswert erschien, die wasserfreie Blausäure gänzlich zu vermeiden.

Als präparativ gangbarste Methode erwies sich die Umsetzung granulierten Lithiums mit gut getrocknetem AgCN in absolutem THF unter Argonatmosphäre. Mit Naphtalin als

Katalysator geht Lithium quantitativ in Lösung. Aus dem Filtrat kristallisiert das Salz in Form eines THF- Solvats aus, das im Hochvakuum zersetzlich ist.

Man erhält so reines LiCN als farbloses leichtes Pulver, das an der Luft sofort unter HCN- Entwicklung hydroliert. Polymerisationseffekte (Braunfärbung) konnten durch Aufbewahren bei tiefen Temperaturen (-25°C) weitgehend eingeschränkt werden.

Differentialthermoanalytische Messungen ermittelten den Schmelzpunkt zu $151 - 4^{\circ}\text{C}$.

Dieser im Verhältnis zu anderen Alkalicyaniden (450 bis 550°C) niedere Schmelzpunkt steht im Einklang zu Kristallstrukturuntersuchungen von LELY und BIJVOET⁶⁰⁾ an LiCN- Einkristallen, die aus Schmelzen des nach Präparationsmethode a) gewonnenen Produkts erhalten wurden. Demnach liegt ein lockerer Verband von verzerrt-tetraedrisch-konfigurierten Lithiumatomen vor (die Koordinationsstellen werden von einem Kohlenstoff- und drei Stickstoffatomen eingenommen), zwischen denen kanalförmige Hohlräume bestehen. Die Koordinationserniedrigung von der Achterkoordination des CsCN bzw. Sechserkoordination des KCN erklärt die Sonderstellung des LiCN in Bezug auf den niederen Schmelzpunkt bzw. die niedere Dichte von 1.075 g/cm^3 . Debye-Scherrer-Aufnahmen des LiCN aus wasserfreier Blausäure dargestellt, zeigte gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten ($a = 3.73 \text{ \AA}$, $b = 6.52 \text{ \AA}$, $c = 8.73 \text{ \AA}$; Raumgruppe Pmcn-D_{2h}^{16}).

Unter den Reaktionsbedingungen c) entsteht jedoch eine neue hexagonale Modifikation. Nach Indizierung und "least-squares"- Verfeinerung von 18 Pulverreflexen ergaben sich folgende Gitterkonstanten:

$$a = 11.02 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

$$c = 11.06 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

$$Z = 24$$

$$d_{r\ddot{o}.} = 1.129 \text{ g/cm}^3$$

LiCN weist demnach in Analogie zu anderen Alkalicyaniden polymorphen Charakter auf.

Weiterführende Strukturuntersuchungen wurden nicht durchgeführt.

4.2.2. Darstellung und Charakterisierung wasserfreier Lithiumcyanometallate

Wegen der extremen Hydrolysenempfindlichkeit des LiCN scheiterten sämtliche Versuche zur Darstellung komplexer Lithiumcyanometallate in wässriger Lösung. Umsetzungen von LiCN mit den entsprechenden Metallcyaniden in wasserfreier Blausäure führten stets zu uneinheitlichen, durch Polymerisationseffekte stark verunreinigten Produkten. Auf der anderen Seite bot die relativ gute Löslichkeit des LiCN in absolutem THF (etwa 0.5 g/100 ml) die Möglichkeit, unter Umgehung der experimentell etwas schwierig zu handhabenden Blausäure gezielte Umsetzungen zu versuchen. Es zeigte sich, daß selbst bei Variation der $\text{LiCN}/\text{M}(\text{CN})_2$ - Verhältnisse von 1:2 bis 4:1 stets folgende

Reaktion abläuft:



Die Lithiumtetracyanometallate waren in THF schwer löslich, sodaß es vorteilhaft erschien, mit einem hohen Überschuß an LiCN zu arbeiten. Unumgesetztes zum Teil ungelöstes LiCN konnte durch Waschen mit THF entfernt werden, zäh anhaftendes Solvat - THF durch Ausheizen im Hochvakuum. Vollständige Umsetzung trat bei den in THF praktisch unlöslichen Cyaniden des Zinks bzw. Cadmiums erst nach mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluß ein, während die Reaktion beim gut löslichen $\text{Hg}(\text{CN})_2$ bereits nach einigen Stunden beendet war.

Sämtliche Verbindungen fielen stets in Form feiner, farbloser Pulver an. Versuche, durch Umkristallisation aus polarerer Lösungsmitteln doch noch zu brauchbaren Kristallen zu kommen, schlugen fehl. Die Existenz von Lithiumcyanometallaten anderer Stöchiometrie konnte nicht festgestellt werden. Bei Anwesenheit geringster Feuchtigkeitsspuren trat Zersetzung unter HCN-Entwicklung ein.

Art und Umfang sämtlicher Reaktionsabläufe wurden mit Hilfe von Debye-Scherrer- bzw. Guinier-Pulveraufnahmen verfolgt. Bei molaren Verhältnissen $\text{LiCN}/\text{M}(\text{CN})_2$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) größer als 2:1 wurden einheitliche reproduzierbare Phasen festgestellt. Sank der LiCN-Anteil unter diesen Grenzwert, traten stets Beugungslinien unumgesetzter Schwermetallcyanide auf. Zur raschen Identifizierung der Reaktions-

produkte dienten die infrarotaktiven Absorptionsbanden der für Cyanokomplexe im Bereich von 2000 bis 2200 cm^{-1} charakteristischen CN- Valenzschwingungen ⁷⁴⁾.

Folgende Verbindungen konnten isoliert werden:

a) Lithiumtetracyanozinkat(II) $\text{Li}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$

Formelgewicht: 183.2

Die Pulveraufnahme konnte kubisch indiziert werden

$$a_0 = 11.847 \pm 0.006 \text{ \AA} \quad \text{Fm}3m$$

$$V = 1663 \text{ \AA}^3$$

Formeleinheiten: $Z = 8$

Dichte: $d_{\text{rö.}} = 1.46 \text{ g/cm}^3$

Asymmetrische Valenzschwingung: 2168 cm^{-1} (scharf, stark)

b) Lithiumtetracyanocadmat(II) $\text{Li}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$

Formelgewicht: 230.2

Die Pulveraufnahme konnte tetragonal indiziert werden

$$a_0 = b_0 = 8.55 \pm 0.02 \text{ \AA}; c_0 = 7.36 \pm 0.02 \text{ \AA}$$

$$c/a = 0.861$$

$$V = 537 \text{ \AA}^3$$

Formeleinheiten: $Z = 2$

Dichte: $d_{\text{rö.}} = 1.42 \text{ g/cm}^3$

Asymmetrische Valenzschwingung: 2162 cm^{-1} (scharf, stark)

c) Lithiumtetracyanomerkurat(II) $\text{Li}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$

Formelgewicht: 318.3

Die Pulveraufnahme konnte tetragonal indiziert werden

$$a_0 = b_0 = 8.50 \pm 0.01 \text{ \AA}; c_0 = 7.36 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

$$c/a = 0.868$$

$$V = 531 \text{ \AA}^3$$

$$\text{Formeleinheiten: } Z = 2$$

$$\text{Dichte: } d_{\text{rö.}} = 1.99 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Asymmetrische Valenzschwingung: } 2162 \text{ cm}^{-1} (\text{scharf, stark})$$

Unter Berücksichtigung der in Abschn. 1.3. erörterten struktursystematischen Gesichtspunkte sollte für $\text{Li}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ der Spinelltyp zu erwarten sein. $\text{Li}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ kristallisiert zwar kubisch-flächenzentriert, jedoch entspricht der Verlauf der Intensitäten nicht der normalen Spinellstruktur. Die Ähnlichkeit der tetragonalen Gitterabmessungen des $\text{Li}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$ und $\text{Li}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$ läßt auf Isomorphiebeziehungen schließen. Es wäre durchaus denkbar, daß eine Strukturverwandtschaft zum $\text{Li}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ dahingehend besteht, daß eine tetragonale Verzerrung der für $\text{Li}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ vermuteten spinellähnlichen Struktur auftritt.

4.3. Untersuchungen am System $\text{NaCN-M}(\text{CN})_2$ mit $M=\text{Zn, Cd, Hg}$

Sämtliche Versuche durch Umsetzungen herkömmlicher Art zu brauchbaren Kristallen zu kommen, schlugen fehl. So kristallisierten aus sehr konzentrierten wässrigen Lösungen von $\text{NaCN-Zn}(\text{CN})_2$ im Verhältnis 2:1 zwar kompakte Kristalle eines Hydrates aus, die jedoch beim Entwässern durchwegs zu amorphen Pulvern zerfielen. Guinier-Aufnahmen dieser dehydratisierten Proben ergaben gute Übereinstimmung mit den von BOK und LEIPOLDT ¹²⁾ beobachteten Werten für $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$. Umsetzungen mit $\text{Cd}(\text{CN})_2$ bzw. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Lösungen lieferten stets uneinheitliche Zersetzungsprodukte.

Kristallzüchtungsversuche in NaCN-Zn(CN)_2 -Schmelzen bei wechselnden Temperaturen unter Stickstoffatmosphäre und sehr langsamen Abkühlraten ($\sim 5^\circ\text{C/Stde.}$) führten stets zu einem dichtgepackten z.T. durch Zersetzungsprodukte braun-gefärbten Regulus, der keine definierten Kristalle enthielt. Erhitzt man 2:1-Gemische von NaCN-Cd(CN)_2 bzw. NaCN-Hg(CN)_2 im geschlossenen Rohr unter Schutzgasatmosphäre oder im Vakuum, tritt bereits bei 260°C bzw. 200°C Zersetzung der Schwermetallcyanide ein, ohne daß irgendwelche Umsetzungen feststellbar sind.

Daraufhin wurde versucht, durch systematische Ansätze mit wechselnden Molverhältnissen NaCN-M(CN)_2 (2:1 bis 1:2; M=Zn, Cd, Hg) in verschiedenen wasserfreien Lösungsmitteln (Äthanol, Methanol, THF) zu kristallinen Verbindungen zu kommen. Ein gewisser Reaktionsablauf zeichnete sich insofern ab, daß Zn(CN)_2 bzw. Cd(CN)_2 mit überschüssigem NaCN klare methanolische bzw. äthanolische Lösungen bildet, jedoch gelang es in keinem der Fälle, Kristalle zu züchten, die bei Entfernung der Lösungsmittel selbst unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß beständig wären. Stets fielen pulverförmige, äußerst hygroskopische Verbindungen an, mit unterschiedlichen, verwaschenen z.T. sehr linienreichen Röntgendiagrammen.

4.4. Untersuchungen am System TlCN-M(CN)_2 M=Zn, Cd, Hg

Die Kristalle von $\text{Tl}_2\text{M(CN)}_4$ (M=Zn, Cd, Hg) wurden nach der von BOK und LEIPOLDT¹²⁾ angegebenen Methode dargestellt.

Zu einer TlCN -Lösung, die man durch Umsetzung äquivalenter Lösungen von $\text{Ba}(\text{CN})_2$ und Tl_2SO_4 erhielt, wurde $\text{M}(\text{CN})_2$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) zum Komplex $\text{Tl}_2\text{M}(\text{CN})_4$ aufgelöst. Der Kristallisationsprozeß wurde dahingehend modifiziert, daß bei 30 bis 40°C gesättigte wäßrige Lösungen unter Stickstoffatmosphäre und ständigem Rühren im Thermostat sehr langsam abgekühlt ($1^\circ\text{C}/\text{Stde.}$) wurden. Das Rühren im abgeschlossenen System verhinderte einerseits aufwachungsfördernde Konzentrationsgradienten, andererseits blieb der Kristallisationsraum ständig gleichmäßig mit Lösungsmitteldampf gesättigt.

Die Verbindungen kristallisieren in farblosen, z.T. verwachsenen Oktaedern, die bei längerem Aufbewahren an Luft unter Gelbfärbung verwitterten. Die Kristalle waren optisch isotrop und zeigten keine besondere Spaltrichtung. Drehkristall- und Weißenberg-Aufnahmen (O. - 4. Schicht) um $[110]$ bzw. $[100]$ und Precession-Aufnahmen (O. - 1. Schicht) längs $[\bar{1}\bar{1}0]$, $[001]$ bzw. $[010]$ ergaben LAUE-Symmetrie $m\bar{3}m$, F - Zelle, c - Gleitspiegelebene senkrecht zu $[110]$ (Auslöschungen hhl nur mit $l, (h) = 2n^\circ$).

Kristalldaten:

- a) Thalliumtetracyanozinkat(II) $\text{Tl}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$

Vgl. Abschn. 10.2.

- b) Thalliumtetracyanocadmat(II) $\text{Tl}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$

Formelgewicht: 625.2

Klare, farblose Oktaeder

Kubisch $a_0 = 25.39 \pm 0.02 \text{ \AA}$

Verfeinerte Gitterkonstanten aus 21 standardisierten
Pulverreflexen

$$V = 16371 \text{ \AA}^3$$

Formeleinheiten: $Z = 64$

$$\text{Dichte: } d_{\text{rö.}} = 4.06 \text{ g/cm}^3$$

$$d_{\text{pyk.}} = 4.15 \pm 0.10 \text{ g/cm}^3$$

Raumgruppen: $F\bar{4}3c-T_d^5$ (Nr. 219), $Fm3c-O_h^6$ (Nr. 226)

c) Thalliumtetracyanomerkurat(II) $Tl_2Hg(CN)_4$

Formelgewicht: 713.4

Klare, farblose Oktaeder

$$\text{Kubisch } a_0 = 25.234 \pm 0.008 \text{ \AA}$$

Verfeinerte Gitterkonstanten aus 39 standardisierten
Pulverreflexen

$$V = 16068 \text{ \AA}^3$$

Formeleinheiten: $Z = 64$

$$\text{Dichte: } d_{\text{rö.}} = 4.72 \text{ g/cm}^3$$

$$d_{\text{pyk.}} = 4.63 \pm 0.10 \text{ g/cm}^3$$

Raumgruppen: $F\bar{4}3c-T_d^5$ (Nr. 219), $Fm3c-O_h^6$ (Nr. 226)

Die Gitterabmessungen des $Tl_2Zn(CN)_4$ von $a_0 = 24.97_6 \text{ \AA}$ widersprachen den Angaben von BOK und LEIPOLDT ¹²⁾, die eine kubische Elementarzelle mit $a_0 = 13.98 \text{ \AA}$ vorschlugen. Dies beruht größtenteils auf einer Indizierung, die ohne Berücksichtigung schwacher Zusatzreflexe den ersten beiden starken Reflexen ($h^2 + k^2 + l^2$)- Gewichte im Verhältnis 4:11 statt mit 12:35 zuordnete.

Die Übereinstimmung kristallographischer Daten der Verbindungen $Tl_2M(CN)_4$ ($M=Zn, Cd, Hg$) läßt auf Isomorphie der

Strukturen schließen. Dies steht im Gegensatz zu Einkristalluntersuchungen von BOK und LEIPOLDT¹³⁾ an $\text{Ti}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$, die zu einer monoklinen Elementarzelle führten ($a_0 = 12.53 \text{ \AA}$, $b_0 = 5.40 \text{ \AA}$, $c_0 = 13.51 \text{ \AA}$, $\beta = 110^\circ$; Raumgruppen C2/c-C_{2h}^6 oder Cc-C_5^4). Es bestehen gewisse Beziehungen der Gitterdimensionen der kubischen und monoklinen Zellen folgender Art:

$$a_{\text{kub.}} = 2a_{\text{mon.}} = 2c_{\text{mon.}} \sin \beta;$$

$$a_{\text{kub.}} \cdot \sqrt{3} = 8b_{\text{mon.}};$$

β entspricht etwa dem Winkel zwischen den Raumdiagonalen.

4.5. Untersuchungen am System $\text{RbCN-M}(\text{CN})_2$ bzw. $\text{CsCN-M}(\text{CN})_2$ mit $\text{M}=\text{Zn, Cd, Hg}$

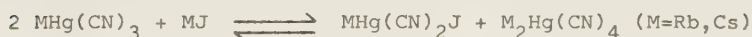
4.5.1. Präparatives

Gezielte Umsetzungen wässriger $\text{RbCN}(\text{CsCN})$ -Lösungen mit $\text{M}(\text{CN})_2$ ($\text{M}=\text{Zn, Cd, Hg}$) wurden unternommen. Es zeigte sich, daß die Löslichkeit der erhaltenen Verbindungen mit zunehmendem Formelgewicht stark ansteigt. Oftmals waren Kristallisationsversuche erst nach konsequenter Variation von Konzentrations- bzw. Mischungsverhältnissen der Ausgangslösungen bzw. Lösungsmittel ($\text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{CH}_3\text{OH}$) erfolgreich. Auf diesem Wege konnten erstmals Tricyanometallate des Cadmiums und Quecksilbers isoliert werden, auf deren Existenz bisher nur durch raman⁴⁴⁾- und infrarotspektroskopischen⁷⁴⁾ Untersuchungen an wässrigen und methanolischen Lösungen äquimolarer Mengen $\text{KCN-M}(\text{CN})_2$ ($\text{M}=\text{Cd, Hg}$) ge-

geschlossen worden war. PENNEMANN und JONES ⁷⁴⁾ war es trotz intensiver Bemühungen nicht gelungen, weder durch Umsetzung von KCN-Hg(CN)_2 im Molverhältnis 1:1 in wasserfreier Blausäure noch in absolutem Methanol das wegen seiner ungeraden Koordinationszahl "ungewöhnliche" KHg(CN)_3 als Feststoff zu erhalten. Offensichtlich gewinnt der Komplex mit ansteigendem Ionenradius des Alkalimetalls zunehmend an Stabilität.

Tetracyanomercurate wurden durch direkte Umsetzung äquivalenter Cyanidlösungen, andererseits auch durch Fällungsreaktionen entsprechender Thalliumkomplexe mit RbJ- bzw. CsJ- Lösungen dargestellt.

Bei MJ- Überschuß (M=Rb,Cs) entstehen dabei als Nebenprodukte stets gemischte Cyano-jodo-mercurate der Zusammensetzung $\text{RbHg(CN)}_2\text{J}$ und $\text{CsHg(CN)}_2\text{J}$, die auch durch direkte Umsetzung wässriger Lösungen von Hg(CN)_2 und MJ (M=Rb,Cs) im Molverhältnis 1:1, 1:2, 1:3 und 1:4 erhalten werden können. Direkte Umsetzungen von MJ- Lösungen mit MHg(CN)_3 bzw. $\text{M}_2\text{Hg(CN)}_4$ deuten auf folgende Gleichgewichtsreaktionen hin:



4.5.2. Röntgenographische Charakterisierung der Tetra- cyanometallate

- a) $\text{Rb}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$ kristallisiert in Form farbloser, oktaederförmiger Kristalle, die außerordentlich spröde sind. Selbst bei geringster Druckanwendung erfolgt polykristalline Aufspaltung, wodurch die Befestigung an Glasfäden mit herkömmlichen Klebemitteln erheblich erschwert wird. Am günstigsten erwies sich die Einbettung in Paraffin in abgeschmolzenen Glaskapillaren. Sehr häufig wird Zwillingsbildung in $[100]$ - Richtung beobachtet. Im Röntgenlicht erfolgt allmähliche Braunfärbung. Drehkristall- und Weißenberg-Aufnahmen (0. - 4. Schicht) um $[010]$ und Precession-Aufnahmen (0. Schicht) längs $[100]$ $[001]$ ergaben LAUE-Symmetrie $2/m$, C - Zelle, c - Gleitspiegelebene senkrecht zu $[010]$ (Auslöschungen h0l nur mit $l = 2n$).

Kristalldaten:

Rubidiumtetracyanomerkurat(II) $\text{Rb}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$

Formelgewicht: 475.6

Monoklin

$$a = 15.735 \pm 0.01 \text{ \AA}; b = 9.16 \pm 0.01 \text{ \AA}; c = 16.30 \pm 0.01 \text{ \AA}; \\ \beta = 108.75 \pm 0.08^\circ$$

Verfeinerte Gitterkonstanten aus 11 standardisierten
Pulverreflexen

$$V = 2225 \text{ \AA}^3$$

Formeleinheiten: $Z = 8$

Dichte: $d_{r\ddot{o}.} = 2.84 \text{ g/cm}^3$

$d_{pyk.} = 2.84 \text{ g/cm}^3$

Raumgruppe: $C2/c-C_{2h}^6$ (Nr. 15), $Cc-C_s^4$ (Nr. 9)

b) $Cs_2Zn(CN)_4$

s. Abschn. 9.2.

c) $Cs_2Zn(CN)_4 \cdot H_2O$ kristallisiert in Form farbloser Parallel-
epipede ohne besondere Spaltbarkeit. Drehkristall- und
Weissenberg-Aufnahmen (0. - 2. Schicht) um $[010]$ und
Precession-Aufnahmen (0. Schicht) längs $[100]$ und $[001]$
ergaben LAUE-Symmetrie $2/m$, P - Zelle, c - Gleitspiegel-
ebene senkrecht zu $[010]$ (Auslöschungen $h0l$ nur mit
 $l = 2n$) und 2_1 - Achse parallel zu $[010]$ (Auslöschungen
 $Ok0$ nur mit $k = 2n$).

Kristalldaten:

Disäsiiumtetracyanozinkat(II)-monohydrat $Cs_2Zn(CN)_4 \cdot H_2O$

Formelgewicht: 453.3

Monoklin

$a = 8.428 \pm 0.009 \text{ \AA}$; $b = 15.562 \pm 0.018 \text{ \AA}$;

$c = 9.155 \pm 0.010 \text{ \AA}$; $\beta = 106.15 \pm 0.05^\circ$

Verfeinerte Gitterkonstanten aus 24 standardisierten

Pulverreflexen

$V = 1153 \text{ \AA}^3$

Formeleinheiten: $Z \neq 4$

Dichte: $d_{r\ddot{o}.} = 2.61 \text{ g/cm}^3$

$d_{pyk.} = 2.58 \text{ g/cm}^3$

Raumgruppe: $P2_1/c-C_{2h}^5$ (Nr. 14)

- d) $\text{Cs}_2\text{Hg}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ fällt in langen Kristallnadeln an, die an Luft rasch verwittern, jedoch in Uhu-Plus für die Dauer der Röntgenuntersuchung haltbar sind. Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen (0. - 2. Schicht) um $[010]$ und Precession-Aufnahmen (0. Schicht) längs $[100]$ und $[001]$ ergaben LAUE-Symmetrie $2/m$, C - Zelle, c - Gleitspiegelebene senkrecht zu $[010]$ (Auslöschungen h0l nur mit $l = 2n$).

Kristalldaten:

Dicäsiumtetracyanomerkurat(II)-monohydrat $\text{Cs}_2\text{Hg}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Formelgewicht: 588.5

Monoklin

$a = 12.367 \pm 0.009 \text{ \AA}$; $b = 10.428 \pm 0.008 \text{ \AA}$;

$c = 10.313 \pm 0.008 \text{ \AA}$; $\beta = 111.48 \pm 0.08^\circ$

Verfeinerte Gitterkonstanten aus 17 standardisierten

Pulverreflexen

$V = 1238 \text{ \AA}^3$

Formeleinheiten: $Z = 4$

Dichte: $d_{\text{rö.}} = 3.16 \text{ g/cm}^3$

$d_{\text{pyk.}} = 3.00 \text{ g/cm}^3$

Raumgruppen: $C2/c-C_{2h}^6$ (Nr. 15), $Cc-C_s^4$ (Nr. 9)

4.5.3. Röntgenographische Charakterisierung der Tricyano-
metallate

- a) $\text{RbCd}(\text{CN})_3$

s. Abschn. 5.2.

- b) CsCd(CN)₃ bildet lange farblose Nadeln (Nadelachse c), die zumeist in b- Richtung deutlich breiter sind. Drehkristall- und Weißenberg-Aufnahmen (0. - 2. Schicht) um [001] und [010] (= längere Rechteckseite) und Precession-Aufnahmen (0. Schicht) längs [100] ergaben LAUE-Symmetrie mmm, P - Zelle, a - Gleitspiegelebene senkrecht zu [010] (Auslöschungen h0l nur mit h = 2n) und b - Gleitspiegelebene senkrecht zu [001] (Auslöschungen hk0 nur mit k = 2n).

Kristalldaten:

Cäsiumtricyanocadmat(II) CsCd(CN)₃

Formelgewicht: 323.3

Rhombisch

a = 17.264 ± 0.010 Å; b = 8.974 ± 0.005 Å;

c = 4.836 ± 0.003 Å

Verfeinerte Gitterkonstanten aus 18 standardisierten

Pulverreflexen

V = 749 Å³

Formeleinheiten: Z = 4

Dichte: d_{rö.} = 2.87 g/cm³

d_{pyk.} = 2.84 g/cm³

Raumgruppen: Pmab-D_{2h}¹¹ (Nr. 57), P2₁ab-C_{2v}⁵ (Nr. 29)

Isomorph zu RbCd(CN)₃

- c) CsCd(CN)₃·H₂O kristallisiert in Form würfelförmiger klarer Kristalle. Drehkristall- und Weißenberg-Aufnahmen (0. - 2. Schicht) um [001] und Precession-Aufnahmen (0. Schicht) längs [100] und [010] ergaben LAUE-Symmetrie

2/m, I - Zelle, c - Gleitspiegelebene senkrecht zu [010] (Auslöschungen h0l nur mit l = 2n).

Kristalldaten:

Cäsiumtricyanocadmat(II)-monohydrat $\text{CsCd}(\text{CN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Formelgewicht: 341.3

Monoklin

a = $13.423 \pm 0.01 \text{ \AA}$; b = $12.679 \pm 0.01 \text{ \AA}$;

c = $18.457 \pm 0.01 \text{ \AA}$; $\beta = 90.0 \pm 0.1^\circ$

Verfeinerte Gitterkonstanten aus 16 standardisierten Pulverreflexen

V = $3141 \text{ \AA}^3$

Formeleinheiten: Z = 16

Dichte: $d_{\text{rö.}} = 2.89 \text{ g/cm}^3$

$d_{\text{pyk.}} = 2.82 \text{ g/cm}^3$

Raumgruppen: $I2/c-C2/c-C_{2h}^6$ (Nr. 15), $Ic-Cc-C_s^4$ (Nr. 9)

- d) RbHg(CN)₃ kristallisiert in farblosen Nadeln (Nadelachse b) oder blättchenförmigen Kristallen ([001] - Richtung senkrecht zur Blättchenebene. Im Röntgenlicht tritt allmähliche Braunfärbung ein. Drehkristall- und Weißenberg-Aufnahmen (0. - 4. Schicht) um [010] und Precession-Aufnahmen (0. Schicht) längs [100] und [001] ergaben LAUE-Symmetrie mmm, P - Zelle, b - Gleitspiegelebene senkrecht zu [100] (Auslöschungen Okl nur mit k = 2n), c - Gleitspiegelebene senkrecht zu [010] (Auslöschungen h0l nur mit l = 2n) und a - Gleitspiegelebene senkrecht zu [001] (Auslöschungen hk0 nur mit h = 2n).

Kristalldaten:

Rubidiumtricyanomercurat(II) $\text{RbHg}(\text{CN})_3$

Formelgewicht: 364.1

Rhombisch

$a = 8.656 \pm 0.007 \text{ \AA}$; $b = 16.186 \pm 0.016 \text{ \AA}$;

$c = 9.708 \pm 0.008 \text{ \AA}$

Verfeinerte Gitterkonstanten aus 36 standardisierten

Pulverreflexen

$V = 1360 \text{ \AA}^3$

Formeleinheiten: $Z = 8$

Dichte: $d_{\text{rö.}} = 3.56 \text{ g/cm}^3$

$d_{\text{pyk.}} = 3.50 \text{ g/cm}^3$

Raumgruppe: Pbca-D_{2h}^{15} (Nr. 61)

Isomorph zu $\text{CsHg}(\text{CN})_3$

e) $\text{CsHg}(\text{CN})_3$

s. Abschn. 7.1.

4.5.4. Röntgenographische Charakterisierung der Cyano-
jodo-merkurate

- a) $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{J}$ wird in langen feinen Nadeln (Nadelachse c) oder dünnen farblosen Blättchen gewonnen. Bei längerem Stehenlassen überziehen sich die Kristalle mit einer roten Kruste von freigesetztem HgJ_2 . Im Röntgenlicht tritt allmähliche photochemische Zersetzung unter Schwarzfärbung ein. Drehkristall- und Weißenberg-Aufnahmen (0. - 4. Schicht) um $[001]$ und Precession-Aufnahmen (0. Schicht)

längs $[100]$ und $[010]$ ergaben LAUE-Symmetrie mmm, A - Zelle, a - Gleitspiegelebene senkrecht zu $[010]$ (Auslöschungen h0l nur mit $h = 2n$).

Kristalldaten:

Rubidiumdicyanomonojodomerkurat(II) $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{J}$

Formelgewicht: 465.0

Rhombisch

$a = 9.643 \pm 0.016 \text{ \AA}$; $b = 16.832 \pm 0.021 \text{ \AA}$;

$c = 4.540 \pm 0.005 \text{ \AA}$

Verfeinerte Gitterkonstanten aus 25 standardisierten Pulverreflexen

$V = 737 \text{ \AA}^3$

Formeleinheiten: $Z = 4$

Dichte: $d_{\text{rö.}} = 4.19 \text{ g/cm}^3$

$d_{\text{pyk.}} = 4.08 \text{ g/cm}^3$

Raumgruppen: Amam-D_{2h}^{17} (Nr. 63), Ama2-C_{2v}^{16} (Nr. 40),

$\text{A2}_1\text{ma-C}_{2v}^{12}$ (Nr. 36)

- b) $\text{CsHg}(\text{CN})_2\text{J}$ hat weitgehend ähnliche Eigenschaften wie $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{J}$.

Drehkristall- und Weißenberg-Aufnahmen (0. - 2. Schicht) um $[001]$ und Precession-Aufnahmen längs $[100]$ und $[010]$ ergaben LAUE-Symmetrie mmm, A - Zelle, a - Gleitspiegelebene senkrecht zu $[010]$ (Auslöschungen h0l nur mit $h = 2n$).

Kristalldaten:

Cäsiumdicyanomonojodomerkurat(II) $\text{CsHg}(\text{CN})_2\text{J}$

Formelgewicht: 512.4

Rhombisch

$$a = 9.830 \pm 0.006 \text{ \AA}; b = 17.333 \pm 0.008 \text{ \AA};$$

$$c = 4.636 \pm 0.002 \text{ \AA}$$

Verfeinerte Gitterkonstanten aus 26 standardisierten

Pulverreflexen

$$V = 790 \text{ \AA}^3$$

Formeleinheiten: $Z = 4$

$$\text{Dichte: } d_{\text{rö.}} = 4.31 \text{ g/cm}^3$$

$$d_{\text{pyk.}} = 4.25 \text{ g/cm}^3$$

Raumgruppen: Amam-D_{2h}^{17} (Nr. 63), Ama2-C_{2v}^{16} (Nr. 40),

$$\text{A2}_1\text{ma-C}_{2v}^{12} \text{ (Nr. 36)}$$

Isomorph mit RbHg(CN)_2

5. Strukturuntersuchungen an $\text{RbCd}(\text{CN})_3$

5.1. Darstellung und Eigenschaften

Aufgeschlämmtes $\text{Cd}(\text{CN})_2$ geht beim Zutropfen einer äquimolaren wässrigen RbCN -Lösung, die infolge der hohen Hydrolysegeschwindigkeit nicht zu konzentriert und gekühlt sein muß, vollständig in Lösung. Beim schnellen Auskristallisieren entstehen meist lange feine weiße Kristallnadeln, die bei längerem Stehenlassen und geeigneten Konzentrationsverhältnissen (bevorzugt aus H_2O /Methanol - Gemischen) in für Röntgenstrukturuntersuchungen besser geeignete dicke Kristallblättchen übergehen.

Wie aus Abschn. 1.4. hervorgeht, sollte in Analogie zu vergleichbaren Trikomplexen mit großvolumigen Anionen die Ausbildung charakteristischer Kettenstrukturen mit tetraedrisch-konfigurierten Bausteinen bevorzugt sein, jedoch ist der Aufbau von oktaedrisch verknüpften Schichtstrukturen mit charakteristischer Stapelordnung nicht auszuschließen. Beide Hypothesen sind mit dem blättchenförmigen, schuppenartigen Habitus der Einkristalle des $\text{RbCd}(\text{CN})_3$ vereinbar.

5.2. Elementarzelle und Raumgruppe

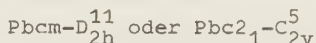
Vorausgehende Einkristallaufnahmen an nadelförmigen Kristallen bei Drehung um die $[100]$ -Nadelachse erbrachten ein primitives Gitter mit der LAUE-Symmetrie mmm . Die vorläufigen Gitterkonstanten wurden durch "least-squares"-Zyklen mit 28 standardisierten Pulverreflexen verfeinert:

$$a = 4.715 \pm 0.003 \text{ \AA}$$

$$b = 8.727 \pm 0.006 \text{ \AA}$$

$$c = 16.859 \pm 0.011 \text{ \AA}$$

Die mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle berechnete Röntgendichte von $2.64_2 \pm 0.006 \text{ g/cm}^3$ steht mit der pyknometrischen Dichte von 2.61_2 g/cm^3 in guter Übereinstimmung. Systematische Auslöschungsbedingungen für $h0l$ nur mit $l = 2n$ (c - Gleitspiegelebene senkrecht zu $[010]$) und $0kl$ nur mit $k = 2n$ (b - Gleitspiegelebene senkrecht zu $[100]$) sind charakteristisch für die Raumgruppen:



5.3. Strukturbestimmung

Zur Strukturbestimmung wurde ein quaderförmiger Kristall mit den Abmessungen 16μ parallel a , 18μ parallel b und 10μ parallel c bei Drehung um $[001]$ (senkrecht zur Blättchen-ebene) verwendet. Der lineare Absorptionskoeffizient beträgt für $\text{CuK} - \text{Strahlung}$ 355.8 cm^{-1} . Aus multiplen Weissenberg-Aufnahmen der Schichten $hk0$ bis $hk10$ standen 428 unabhängige visuell geschätzte Reflexe zur Verfügung. Die F^2 -Werte wurden nach den üblichen Methoden berechnet. Eine Absorptionskorrektur wurde auf Grund der relativ günstigen Geometrie bzw. Größe des Kristalls nicht durchgeführt.

5.3.1. PATTERSON-Synthese und Strukturvorschlag

Unter Benutzung von 428 unabhängigen unskalierten Reflexen wurde eine dreidimensionale PATTERSON-Synthese berechnet. Da jedoch die PATTERSON-Zellen der LAUE-Symmetrie mmm ebenfalls die Symmetrie mmm besitzen, war nur die Berechnung einer der acht asymmetrischen Einheiten nötig.

Tabelle 2: PATTERSON-Maxima der asymmetrischen Einheit

(u,v,w in Dezimaleinheiten der Zelldimensionen)

u	v	w	Vektordichte	Vektorset	Vektorzuordnung
0.26	0.5	0	48	u 1/2 0	Cd - Cd
0.38	0.5	0	20	u 1/2 0	Rb - Rb
0.50	0.30	0.00	7		
0.00	0.50	0.12	9		
0.00	0.00	0.22	13		
0.19	0.22	0.25	26	u v 1/4	Rb - Cd
0.44	0.29	0.25	34	u v 1/4	Rb - Cd
0.00	0.00	0.30	8		
0.22	0.10	0.38	5		
0.50	0.19	0.42	5		
0.50	0.29	0.46	5		
0	0	0.5	48	0 0 1/2	Rb - Rb
0	0.43	0.5	44	0 v 1/2	Cd - Cd
0.38	0.5	0.5	20	u 1/2 1/2	Rb - Rb
0.25	0.08	0.5	20	u v 1/2	Cd - Cd

Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, sprach nichts gegen das Vorliegen eines Symmetriezentrums, sodaß mit der Entwicklung eines Strukturmodells in der zentrosymmetrischen Raumgruppe Pbcm begonnen wurde. Sie besitzt eine achtzählige allgemeine Punktlage mit der Punktsymmetrie 1, neben vier speziellen vierzähligen Punktlagen. Durch das Fehlen starker Vektoren bei $0 \ 1/2 \ 0$ bzw. $0 \ 0 \ 1/2$ konnten Modelle mit Schweratomen im Inversionszentrum rasch verworfen werden. Bei vier Formeleinheiten pro Elementarzelle schied die Besetzung der achtzähligen Punktlage aus Plausibilitätsgründen aus.

Zur Diskussion standen deshalb nur noch zwei vierzählige Punktlagen auf der Spiegelebene in der Höhe $z = 1/4$ und der zweizähligen Achse in $y = 1/4, z = 0$.

$$4 \text{ (d) } x, y, 1/4; \bar{x}, \bar{y}, 3/4; \bar{x}, 1/2+y, 1/4; x, 1/2-y, 3/4;$$

$$4 \text{ (c) } x, 1/4, 0; \bar{x}, 3/4, 0; x, 1/4, 1/2; \bar{x}, 3/4, 1/2;$$

Bei Besetzung dieser Punktlagen mit Schweratomen ist mit hohen Vektordichten in folgenden Harkererebenen und -geraden zu rechnen:

$$4 \text{ (d) } \quad u \ v \ 1/2 \quad u \ 1/2 \ 0 \quad 0 \ v \ 1/2$$

$$4 \text{ (c) } \quad \quad \quad u \ 1/2 \ 0 \quad u \ 1/2 \ 1/2$$

Von den vier möglichen Maxima in den Harkergeraden der beiden Punktlagen 4 (d) bzw. 4 (c) fallen zwei in der Harkergeraden $u \ 1/2 \ 0$ zusammen, sodaß keine eindeutige Unterscheidungsmöglichkeit besteht. Das Gewicht der Vek-

tordichte in der Harkergeraden $0 \ v \ 1/2$ im Verhältnis zum Nullpunktsmaximum sollte Aufschluß über die Besetzungsart der beiden Punktlagen geben. In der Harkergeraden $0 \ v \ 1/2$ müssen die $2r_1$ -Maxima $0 \ 1/2 \ \pm \ v \ 1/2$ eines der beiden Schweratome auftreten. Für Rubidium bzw. Cadmium errechnet sich ein relatives Gewicht von 26.2 bzw. 41.7 im Verhältnis zum Nullpunktsmaxima (150). Die hohe Vektordichte (44) rechtfertigt also die Besetzung der Punktlage 4 (d) mit dem schweren Cadmiumatom. Der noch fehlende Parameter $u(\text{Cd})$ kann dann aus der Harkerebene $u \ v \ 1/2$ ermittelt werden. Daraus ergeben sich folgende vorläufige x, y - Parameter:

	x	y	z
Cd	0.125	0.035	0.25

Die relative Lage des Rb-Atoms läßt sich eindeutig durch die Abstandsvektoren in $u \ v \ 1/4$ in Korrelation mit dem Maximum in der Harkergeraden $u \ 1/2 \ 1/2$ festlegen.

	x	y	z
Rb	0.315	0.25	0

5.3.2. Strukturfaktorrechnung, FOURIER-Synthese,

Differenz-FOURIER-Synthese, Strukturverfeinerung

Zur Prüfung dieses Strukturvorschlags wurden die Näherungsparameter für Cd und Rb (aus Dreipunktsinterpolation der PATTERSON-Maxima) unter Einführung sinnvoller isotroper Temperaturfaktoren und einzelner Skalierungsfaktoren für jede Reflexschicht nach der Methode der kleinsten Fehler-

quadrate verfeinert. Die Atomformfaktoren für Cd^{2+} (Ag^+) und Rb^+ wurden mit den von MOORE ⁶⁵⁾ nach dem THOMAS-FERMI-DIRAC-Verfahren ermittelten Konstanten berechnet. Der konventionelle R-Wert nach fünf Iterationen von 0.1548 ergab eine gute Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit des Strukturmodells.

Es mußte nun versucht werden, die Lagen der leichten Atome, die etwa 1/4 des gesamten Streuanteils ausmachen, durch Auswertung der dreidimensionalen FOURIER-Synthese zu ermitteln. Trotz des verhältnismäßig niederen R-Wertes traten unverhältnismäßig viele schwache Maxima auf, die größtenteils von Abbrucheffekten des nicht vollständig-dreidimensionalen Datensatzes bzw. von starken Anisotropieeffekten der Schweratome herrührten. Unterwirft man diese Maxima einer genauen Kontrolle im Hinblick auf plausible Cd - C - Abstände ($d_{\text{Cd-C}} \sim 2.0 - 2.5 \text{ \AA}$), ist mit den restlichen Atomlagen weder eine oktaedrische noch planare Konfiguration zu erhalten. Geht man von verknüpften Tetraedereinheiten aus, scheidet eine Verknüpfung längs $[010]$ bzw. $[001]$ wegen des großen Cd - Cd - Abstandes von über $8 \text{ \AA}$ aus. Auf der anderen Seite scheint der Abstand der Cd - Atome mit $4.7 \text{ \AA}$ längs $[100]$ für eine direkte Verknüpfung zu kurz zu sein. Für eine Verknüpfung in der Spiegelebene längs der $[120]$ -Richtung spricht der Cd - Cd - Abstand von $5.6 \text{ \AA}$, der dem Erwartungswert für eine lineare Cd - C - N - Cd - Verknüpfung von $5.5 \text{ \AA}$ recht nahe kommt.

Das etwas verwirrende Bild vieler vorgetäuschter Maxima nahm bei Berechnung der Differenz-FOURIER-Synthese deutlichere Konturen an. Zwei Maxima mit $3e/\text{\AA}^3$ bzw. $4e/\text{\AA}^3$ in der Höhe $z = 1/4$ der asymmetrischen Einheit bestätigten die Vorstellung verknüpfender CN- Gruppen, zwei weitere langgestreckte, aber doch signifikant isolierte Maxima mit je $3e/\text{\AA}^3$ konnten als terminale CN- Gruppen auf der allgemeinen Punktlage 8(e) identifiziert werden. Abgesehen von der durch starke Anisotropie der Schwingungsellipsoide der Schweratome symmetrisch um diese Atome verteilten Maxima waren keine weiteren Nebenmaxima mehr vorhanden.

Die geometrische Anordnung der Struktur des $\text{RbCd}(\text{CN})_3$ zeigt Abb. 4 in einer Projektion auf die xy- Ebene der in a - Richtung verdoppelten Elementarzelle. Die weitere Beschreibung der Struktur und der in ihr enthaltenen Koordinaten erfolgt in Abschn. 5.3.3. nach Abschluß der Verfeinerung der Atompositionen.

Dem etwas höheren Maxima in der Spiegelebene m ($4e/\text{\AA}^3$) wurde das Stickstoffatom zugeordnet, eine Maßnahme, deren Richtigkeit im Rahmen dieser Arbeit noch diskutiert werden wird (s. Abschn. 7.5. S.84).

Die Einführung dieser CN- Gruppe verbesserte den R- Wert auf 0.1398, eine Verfeinerung über sämtliche Strukturparameter mit isotropen Temperaturfaktoren führte zu einem Zuverlässigkeitswert von 0.1073, die Einführung anisotroper Temperaturfaktoren (für die sich auf speziellen Lagen

befindlichen Atome sind dabei die Restriktionen von PETERSE und PALM ⁷⁶⁾ zu beachten) verbesserte den R-Wert auf 0.1016.

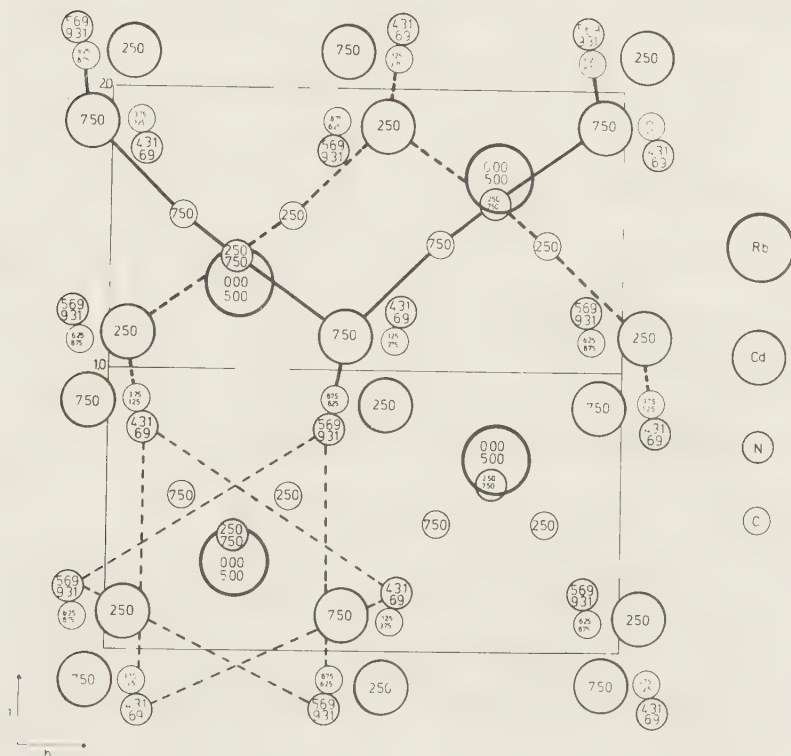


Abb. 4: Projektion des doppelten Elementarzelleninhalts von RbCd(CN)_3 längs $[001]$. Die z-Parameter sind in c/1000 angegeben.

14 Reflexe, die infolge ihrer hohen Intensität bzw. ihrer Lage auf Streaks oder ungünstigen Untergrundschwärzungsbereichen nahe der Nulllinie der Weißenberg-Aufnahmen nur sehr ungenau zu bestimmen waren, wurden in diesem Stadium der Strukturverfeinerung ausgesondert. (Datengruppe am Ende der F_0/F_C -Tabelle von $\text{RbCd}(\text{CN})_3$)

Mit 418 unabhängigen Reflexen und einem Refinement über 19 Strukturparameter, 11 Skalierungsfaktoren und 21 anisotropen Temperaturfaktoren sank der R-Wert schließlich auf 0.0876. Im letzten Verfeinerungszyklus war die Parameterverschiebung für alle Atome kleiner als 1 % der mittleren Standardabweichung.

Für C_{kov} wurden Atomformfaktoren von MOORE⁶⁵⁾, die nach dem SCF - Verfahren berechnet sind, für N^- Streufaktoren aus den International Tables⁵⁰⁾ verwendet.

5.3.3. Parameter, Atomabstände und Winkel

Die endgültigen Parameter der einzelnen Atomlagen, sowie die zugehörigen anisotropen Temperaturfaktoren B_{ik} sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Tabelle 4 zeigt die wichtigsten in der Tetraederkette vorhandenen Abstände und Winkel.

Tabelle 3: Koordinaten und Temperaturfaktoren in der
Struktur des $\text{RbCd}(\text{CN})_3$

Atom	Punkt- lage	x y z	B_{ik}			
Cd	4(d)	0.1278(4)	0.0147(9)	0.0008(3)	0	
		0.0375(2)		0.0031(2)	0	
		0.25			0.0002(1)	
Rb	4(c)	0.3142(7)	0.0137(13)	0	0	
		0.25		0.0049(4)	0	
		0			0	
N(1)	4(d)	0.4012(77)	0.0400(199)	-0.0027(79)	0	
		0.2487(34)		0.0031(55)	0	
		0.25			0.0056(31)	
N(2)	8(e)	0.7926(56)	0.0236(130)	0.0005(54)	0.0164(54)	
		0.0703(52)		0.0143(44)	-0.0027(28)	
		0.4310(33)			0.0076(37)	
C(1)	4(d)	0.5489(70)	0.0284(154)	-0.0075(55)	0	
		0.3552(32)		0.0049(37)	0	
		0.25			0.0028(20)	
C(2)	8(e)	0.8855(78)	0.0651(199)	0.0063(65)	-0.0107(38)	
		0.0590(30)		0.0120(36)	-0.0022(16)	
		0.3752(22)			0.0053(23)	

Tabelle 4: Die wichtigsten Abstände ($\text{\AA}$) und Winkel ($^\circ$)
innerhalb der Tetraederkette

Abstand ($\text{\AA}$)				Winkel ($^\circ$)	
Cd	N(1)	2.25(3)	C(1) - Cd	- N(1)	101.2(1.2)
Cd	C(1)	2.21(3)	C(2) - Cd	- C(2)	122.4(1.6)
Cd	C(2)	2.41(4) 2x	C(2) - Cd	- N(1)	102.0(0.9) 2x
C(1)	N(1)	1.16(4)	C(2) - Cd	- C(1)	112.6(1.0) 2x
C(2)	N(2)	1.04(4)	Cd	- N(1) - C(1)	178.1(1.0)
Rb	N(1)	4.23(4) MIN	Cd	- C(1) - N(1)	173.0(1.0)
Rb	C(1)	4.45(4) MIN	Cd	- C(2) - N(2)	176.4(1.0)

Verschiedene Abstände und Winkel im RbN(2)_6^- Polyeder sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Die Numerierung der N(2) - Atome ist aus Abb. 5 ersichtlich.

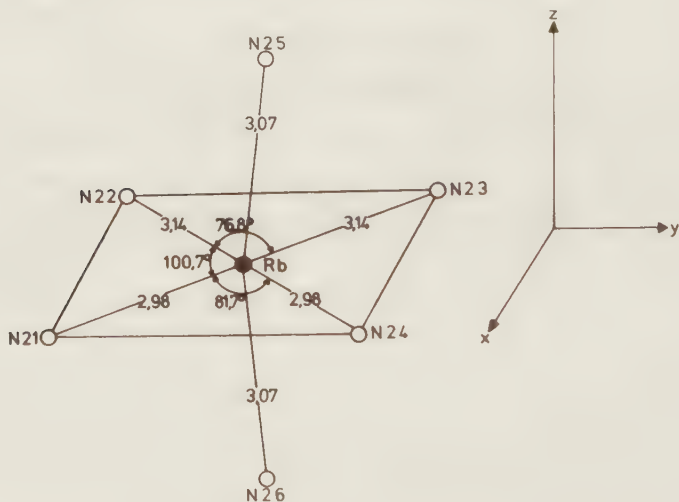


Abb. 5: Koordinationsverhältnisse am Rb- Atom im RbCd(CN)_3

Tabelle 5: Abstände und Winkel im $\text{RbN}(2)_6$ -Polyeder

a) Abstände ($\text{\AA}$)

Rb	-	N25	=	Rb	-	N26	=	3.07(3)
Rb	-	N23	=	Rb	-	N22	=	3.14(3)
Rb	-	N21	=	Rb	-	N24	=	2.98(3)
N21	-	N22	=	N23	-	N24	=	4.72(4)
N21	-	N24	=	N22	-	N23	=	3.91(5)
N25	-	N26					=	6.06(4)
N26	-	N24	=	N25	-	N24	=	3.81(5)
N26	-	N23	=	N25	-	N22	=	3.28(6)
N26	-	N22	=	N25	-	N23	=	4.79(4)
N26	-	N21	=	N25	-	N24	=	5.17(3)

b) Winkel ($^\circ$)

N25	-	Rb	-	N22	=	N26	-	Rb	-	N23	=	63.6(1.0)
N25	-	Rb	-	N21	=	N26	-	Rb	-	N24	=	78.0(0.9)
N25	-	Rb	-	N23	=	N26	-	Rb	-	N22	=	100.7(0.9)
N25	-	Rb	-	N24	=	N26	-	Rb	-	N21	=	117.1(1.1)
N25	-	Rb	-	N26							=	161.1(1.1)
N22	-	N21	-	N24	=	N22	-	N23	-	N24	=	90.0
N21	-	N22	-	N23	=	N21	-	N24	-	N23	=	90.0

5.3.4. Strukturdiskussion

Abb. 4 S. 49 zeigt die Projektion einer in a- Richtung verdoppelten Elementarzelle längs $[001]$. Deutlich sind gewinkelte Ketten von über CN- Brücken nahezu linear verknüpften Cd- Atomen in der Spiegelebene m bei $c = 1/4, 3/4$ zu erkennen. Durch die b - Gleitspiegelebene bei $a = 0, 1/2$ bzw. c - Gleitspiegelebene bei $b = 1/4, 3/4$ verlaufen diese Ketten gegensinnig so, daß jedes Cd- Atom jeweils von einem Kohlenstoff- und Stickstoffatom koordiniert wird. Zwei weitere endständige CN- Gruppen oberhalb und unterhalb der Spiegelebene m ergänzen die tetraedrische Umgebung der Cd- Atome so, daß infolge einer alternierenden Orientierung die günstigste Raumerfüllung erhalten bleibt. Abb. 6 zeigt einen Ausschnitt der Tetraederketten (Sequenzfolge zwei) mit den wichtigsten Bindungsabständen und-winkeln.

Der $[\text{Cd}(\text{CN})_2(\text{NC}')(\text{C}'\text{N})]$ - Tetraeder besitzt nicht die ideale Symmetrie T_d , sondern infolge unterschiedlicher Bindungslängen (vgl. Tabelle 4 S. 52) die Site-Symmetrie $C_s = m$. Bemerkenswert ist, daß sich ein Stickstoffatom in der c - Gleitspiegelebene bei $a = 1/4, 3/4$ befindet, sodaß es genau im Schnittpunkt der $[001]$ - Projektion gegensinnig-gewinkelter Ketten zu liegen kommt.

Das Rubidiumatom ist jeweils von sechs N(2)- Atomen der terminalen CN- Gruppen verzerrt oktaedrisch umgeben, und zwar so, daß durch die paarweise Sequenzfolge der Tetraeder bedingt, sämtliche N(2)- Atome aus verschiedenen Te-

traederketten stammen (vgl. Abb. 7 S.57). Jedes N(2)-Atom gehört dann zu drei Rubidiumatomen ($2.98 \text{ \AA}$, $3.07 \text{ \AA}$, $3.17 \text{ \AA}$). Es entsteht somit eine dichteste Packung von CN- Ionen mit der Schichtenfolge B A A B B A, deren Oktaederlücken zur Hälfte mit Rb^+ - Ionen aufgefüllt sind.

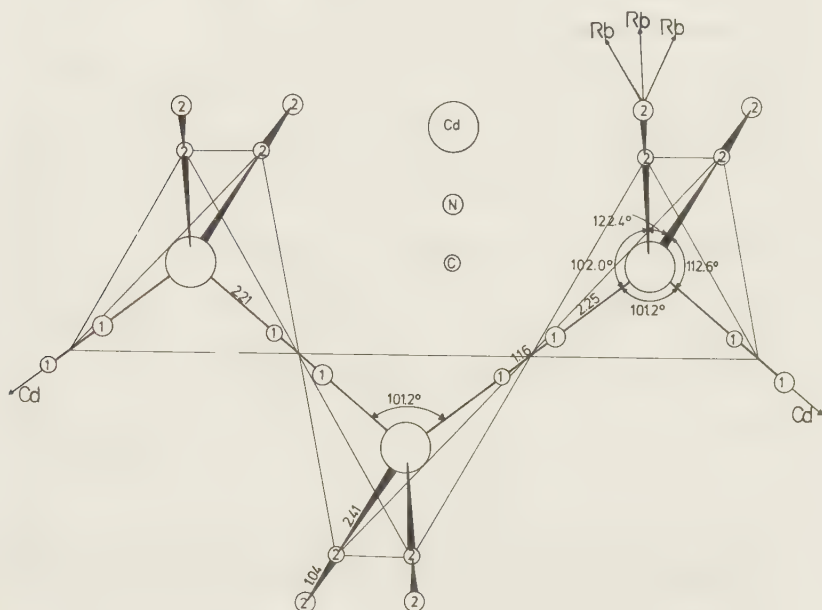


Abb. 6: Tetraederkette $\left[\text{Cd}(\text{CN})_2(\text{CN})_{2/2} \right]$ in der Struktur des $\text{RbCd}(\text{CN})_3$

Der Einfluß dieser Koordinationsverhältnisse spiegelt sich in der Zunahme der Bindungslänge $\text{Cd} - \text{C}(2)$ auf $2.41 \text{ \AA}$ im Vergleich zum $\text{Cd} - \text{N}(1)$ - Abstand in der Brücke von $2.41 \text{ \AA}$ wieder. Außerdem zeichnet sich eine damit konform gehende

Verkürzung der CN- Abstände endständiger CN- Gruppen von 1.16 Å in der Brücke auf 1.04 Å ab, wie sie im reinen RbCN diskutiert werden (1.05 Å)⁸⁾⁸⁴⁾. Derartig kurze CN- Abstände sind im Hinblick auf die hohe Standardabweichung bzw. auf die Qualität eines visuell geschätzten Datensatzes mit Vorsicht zu genießen, dennoch ist die Tendenz der Bindungslängenänderung eindeutig.

Die Rb - N - Abstände von 2.98 bis 3.14 Å sind mit denen des $\text{Rb}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]^{53)}$ bzw. $\text{Rb}_2\text{Pd}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ³²⁾ von 3.08 Å (aus 30 Abständen) bzw. 3.13 Å (aus 6 Abständen) in guter Übereinstimmung. Der Cd - C - Brückenabstand von 2.21 Å kommt der Summe aus dem kovalenten Tetraeder-Radius des Cd- Atoms von 1.48 Å (PAULING⁷³⁾) und dem kovalenten Radius des sp - hybridisierten Kohlenstoffatoms von 0.69 Å (BENT⁶⁾) sehr nahe. Der C - N - Bindungsabstand von 1.16 Å entspricht dem Erfahrungswert in anderen komplexen Cyaniden - 1.157 Å im $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ ⁸⁰⁾, 1.15 Å im $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ ²⁸⁾, 1.16 Å im $\text{Na}_3\text{W}(\text{CN})_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ¹⁰⁾.

Abb. 7 zeigt eine Projektion der Struktur des $\text{RbCd}(\text{CN})_3$ in Richtung der Tetraederketten. Deutlich sind die durch Verknüpfung der $\text{Rb}(\text{N}_2)_6$ - Oktaeder über jeweils drei gemeinsame Ecken hervorgerufenen $[\text{Rb}(\text{NC})_{6/3}]^-$ Schichten zu erkennen, die mit den $[\text{Cd}(\text{CN})_{2/2}]^+$ - Ketten in c - Gitterrichtung alternieren. Kristallchemisch ist es daher sinnvoll, folgende ionische Schreibweise vorzuschlagen:



In der Verbindung $\text{KHgJ}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ konnten erst kürzlich Tetraederketten nachgewiesen werden ⁶⁹⁾. Im Gegensatz zu der hier untersuchten Struktur liegen jedoch keine Zick - Zack - Ketten, sondern parallel zu einer Achsenrichtung verlaufende Stränge mit einem Tetraeder in der Sequenzfolge vor.

6. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an
 $\text{MCd}(\text{CN})_3$ ($\text{M}=\text{Rb}, \text{Cs}$)

Von den Verbindungen $\text{RbCd}(\text{CN})_3$ und $\text{CsCd}(\text{CN})_3$ wurden IR- bzw. FIR- Spektren im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 50 cm^{-1} , sowie vollständige Ramanspektren aufgenommen.

In der Struktur des $\text{RbCd}(\text{CN})_3$ (vgl. Abschn. 5.3.4. S. 54) bzw. des isotypen $\text{CsCd}(\text{CN})_3$ liegen eckenverknüpfte Tetraederketten vor, zwischen die Rb^+ - bzw. Cs^+ - Ionen so eingelagert sind, daß günstigste Raumerfüllung erhalten wird.

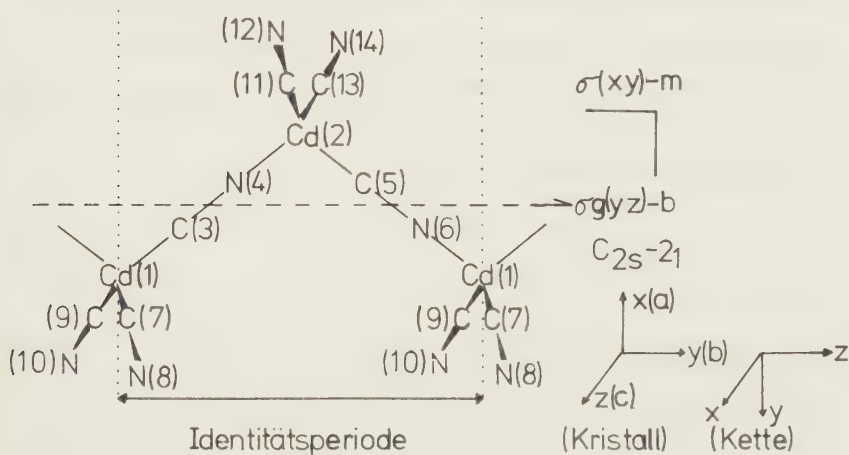


Abb. 8: $\infty [\text{Cd}(\text{CN})_2(\text{CN})_{2/2}]$ - Kette mit zugehörigen Symmetrieoperationen als Liniengruppe in der Struktur des $\text{MCd}(\text{CN})_3$ ($\text{M}=\text{Rb}, \text{Cs}$).

Die gegensinnig verlaufenden Ketten sind mit über 8 Å zu weit entfernt, um Kopplungseffekte hervorzurufen.

Abb. 8 zeigt den Ausschnitt einer isolierten $\infty[\text{Cd}(\text{CN})_2(\text{CN})_{2/2}]$ -Kette mit den zugehörigen Symmetrieeoperationen, zweizählige Schraubung bzw. Gleitspiegelung in der kristallographischen b - Achsenrichtung, Spiegelung in z - Richtung, die zusammen mit den Basistranslationen in Kettenrichtung eine Liniengruppe ergeben, deren Faktorgruppe isomorph mit C_{2v} -mm ist. Die kristallographische b - Achse (y) entspricht dabei der C_{2s} - Achse der Kette.

Mit 14 Atomen bzw. 14 Bindungen in der Identitätsperiode ergeben sich 42 Freiheitsgrade bzw. 14 Valenzschwingungen pro Kette. Die Zahl der gegen diese Symmetrieeoperationen invarianten Atome N_R bzw. Valenzen N_R^V läßt sich aus folgendem Permutationsschema ableiten:

		N_R	N_R^V
E	(1)(2) (14)	14	14
$C_{2s}(z)$	(1,2)(3,5)(4,6)(7,13)(8,14)(9,11)(10,12)	0	0
$\sigma_g(xz)$	(1,2)(3,5)(4,6)(7,11)(8,12)(9,13)(10,14)	0	0
$\sigma(yz)$	(1)(2)(3)(4)(5)(6)(7,9)(8,10)(11,13)(12,14)	6	6

Die Gesamtzahl aller Freiheitsgrade n_i der einzelnen Schwingungsrassen der Punktgruppe C_{2v} ergibt sich aus der Gleichung:

$N_R(s-v)$	Zahl der invarianten Baugruppen mit Rotationsfreiheitsgraden
T	starre Translationen
R'	Rotationen
n_i'	Zahl der inneren Schwingungen
n_i^v	Zahl der Valenzschwingungen

Nach Abzug von drei Translationsfreiheitsgraden der Rassen a_1 , b_1 , b_2 und einer Rotationsschwingung der Rasse a_2 um die Kettenachse ergibt sich folgende Klassifikation der inneren Schwingungen Γ_i bzw. Valenzschwingungen Γ_v pro Kette:

$$\Gamma_i = 11a_1(\text{IR}, R) + 8a_2(R) + 8b_1(\text{IR}, R) + 11b_2(\text{IR}, R)$$

$$\Gamma_v = 5a_1(\text{IR}, R) + 2a_2(R) + 2b_1(\text{IR}, R) + 5b_2(\text{IR}, R)$$

Um die zu erwartenden Raman- bzw. IR- Aktivitäten der Gesamtzelle mit insgesamt 96 Freiheitsgraden zu diskutieren, wurden nach der Korrelationsmethode die Symmetrierassen der Faktorgruppe C_{2v} der Liniengruppe (Kette) mit der Faktorgruppe D_{2h} des $\text{MCd}(\text{CN})_3$ ($M=\text{Rb}, \text{Cs}$) in Beziehung gebracht. Weiterhin sind die Symmetrierassen der Translationschwingungen der Rb - Atome (Sitegruppe C_2) mit den irreduziblen Darstellungen der Faktorgruppe D_{2h} zu korrelieren.

Tabelle 7 zeigt die Korrelationen für Schwingungen der $1[\text{Cd}(\text{CN})_2(\text{CN})_{2/2}]$ - Ketten, Tabelle 8 die Korrelationen für Schwingungen der Alkaliionen im $\text{MCd}(\text{CN})_3$ ($M=\text{Rb}, \text{Cs}$).

Tabelle 7: Korrelation für Schwingungen der $\infty^1[\text{Cd}(\text{CN})_2(\text{CN})_{2/2}]^-$ Ketten im $\text{MCd}(\text{CN})_3$ ($\text{M}=\text{Rb}, \text{Cs}$). Die kristallographische b - Achse (y) entspricht der $\text{C}_{2\text{s}}$ - Achse (z) der Ketten.

Faktorgr. 1: $\text{C}_{2\text{v}}$				Faktorgr. 2: $\text{D}_{2\text{h}}$			
$2\text{T}_{\text{z}(\text{b})}$	2x	11	$\text{a}_1(\text{IR}, \text{R})$		$\text{A}_\text{g}(\text{R})$	11,	T'_b
					$\text{B}_{1\text{g}}(\text{R})$	11,	T'_a
$2\text{R}_{\text{z}(\text{b})}$	2x	8	$\text{a}_2(\text{R})$		$\text{B}_{2\text{g}}(\text{R})$	8,	R'_b
					$\text{B}_{3\text{g}}(\text{R})$	8,	T'_c
$2\text{T}_{\text{x}(\text{c})}$	2x	8	$\text{b}_1(\text{IR}, \text{R})$		$\text{A}_\text{u}(-)$	8,	R'_b
					$\text{B}_{1\text{u}}(\text{IR})$	8,	T_c
$2\text{T}_{\text{y}(\text{a})}$	2x	11	$\text{b}_2(\text{IR}, \text{R})$		$\text{B}_{2\text{u}}(\text{IR})$	11,	T_b
					$\text{B}_{3\text{u}}(\text{IR})$	11,	T_a

Tabelle 8: Korrelation für Schwingungen der Alkaliionen Rb^+ bzw. Cs^+ im $\text{MCd}(\text{CN})_3$ ($\text{M}=\text{Rb}, \text{Cs}$).

Sitegr.: C_2		Faktorgr. : $\text{D}_{2\text{h}}$			
$4\text{T}_{\text{z}(\text{a})}$	a		A_g	T'_a	
			$\text{B}_{1\text{g}}$	T_b	T'_c
			$\text{B}_{2\text{g}}$	T'_b	T'_c
			$\text{B}_{3\text{g}}$	T'_a	
$4\text{T}_{\text{x}(\text{c})}$ $4\text{T}_{\text{y}(\text{b})}$	b		A_u	T'_a	
			$\text{B}_{1\text{u}}$	T'_b	T_c
			$\text{B}_{2\text{u}}$	T'_c	T_b
			$\text{B}_{3\text{u}}$		T_a

Tabelle 9 gibt die Gesamtbilanz aller zu erwartenden Schwingungen, wie sie aus den Korrelationsdiagrammen Tabelle 7 und Tabelle 8 abzuleiten sind.

Tabelle 9: Gesamtklassifikation der Schwingungen des

D_{2h}^{11}	$MCd(CN)_3$ (M=Rb,Cs).						Aktivität
	n_i	T	T'	R'	n_i'	n_i^V	
A_g	13		2		11	5	R
B_{1g}	14		3		11	5	R
B_{2g}	11		2	1	8	2	R
B_{3g}	10		2		8	2	R
A_u	10		1	1	8	2	-
B_{1u}	11	1	2		8	2	IR
B_{2u}	14	1	2		11	5	IR
B_{3u}	13	1	1		11	5	IR
Summe	96	3	15	2	76	28	

(n_i = Zahl der Freiheitsgrade; T = Zahl der akkustischen Zweige; T' = Zahl der Translationsschwingungen; R' = Zahl der Rotationsschwingungen; n_i' = Zahl der inneren Schwingungen; n_i^V = Zahl der Valenzschwingungen).

Die im Bereich von 2200 bis 2100 cm^{-1} auftretenden scharfen, starken Banden sind den charakteristischen CN - Valenzschwingungen zuzuordnen, wobei die der brückenverknüpften CN- Gruppen durchwegs bei höherer Frequenz zu erwarten sind. Insgesamt sollten weitere vier Valenzschwingungen terminaler CN- Gruppen der Rassen a_1 , a_2 , b_1 , b_2 zu beobachten sein. Offensichtlich sind jedoch die Frequenzunterschiede gleichphasiger bzw. gegenphasiger Schwingungen der Rasse a_2 bzw. b_2 zu gering, um aufgelöste Banden zu ergeben.

Frequenzzuordnungen im niederfrequenten Teil des IR- bzw. Ramanspektrums gestalten sich in Ermangelung geeigneten Vergleichsmaterials zunehmend schwieriger. Pauschal wären im Frequenzbereich 400 bis 250 cm^{-1} Cd - C- bzw. Cd - N- Valenzschwingungen und Cd - C - N- Deformationsschwingungen zu erwarten. Bei Frequenzen unter 100 cm^{-1} können C - Cd - C- Deformationsschwingungen und Translationsbanden der verhältnismäßig großvolumigen Alkalimetallionen auftreten.

Um genauere Aussagen, besonders im niederfrequenten Teil des Schwingungsspektrums treffen zu können, sind raman-spektroskopische Untersuchungen an Einkristallen geplant. Die im Schwingungsspektrum des $\text{MCd}(\text{CN})_3$ ($\text{M}=\text{Rb}, \text{Cs}$) beobachteten Banden sind in Tabelle 10 angeführt.

Abb. 9 zeigt das Ramanspektrum bzw. den höherfrequenten Teil des IR- Spektrums von $\text{RbCd}(\text{CN})_3$.

Tabelle 10: IR- und Ramanbanden von $\text{MCd}(\text{CN})_3$ (M=Rb,Cs)
(Schwingungsfrequenzen in cm^{-1}).

Rb		Cs		Zuordnung
2174	IR	2172	IR	CN- Valenzschwingungen in der Brücke
2177	R	2175	R	
2145	IR	2144	IR	CN- Valenzschwingungen terminaler CN- Gruppen
2152	R	2152	R	
2147	R	2147	R	
2142	R	2142	R	
400	IR	399	IR	Cd - C- Valenzschw. Cd - N- Valenzschw. Cd - C - N- Deforma- tionsschw.
364	IR	391	IR	
331	IR	364	IR	
274	IR	268	IR	
250	IR	250	IR	
321	R	321	R	
280	R	279	R	
274	R	268	R	
		248	R	
228	R	288	R	
		147	IR	C - Cd - C- Deform.Schw. Translationsschw. der Alkaliionen evtl. Rotationsschw. der Ketten
		93	IR	
130	R			
114	R	113	R	
110	R			
94	R	90	R	
73	R	86-75	R	
62	R			
47	R	40	R	
27	R	25	R	
14	R	11	R	

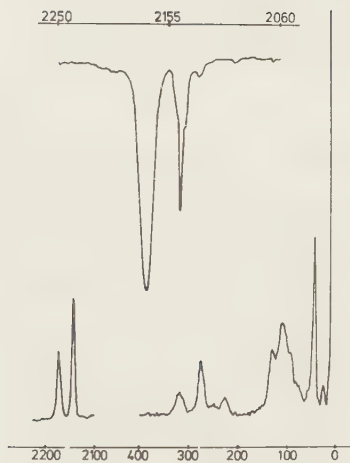


Abb. 9:

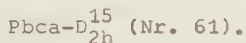
Ramanspektrum (Bildteil
unten) bzw. IR- Spektrum
(2250-2060 cm^{-1} ; Bild-
teil oben) von $\text{RbCd}(\text{CN})_3$

7. Strukturuntersuchungen an $\text{CsHg}(\text{CN})_3$

Analog zu Abschn. 5.1. S. 42 konnten Einkristalle des $\text{CsHg}(\text{CN})_3$ erhalten werden. Aussehen und Habitus ähnelten sehr dem $\text{RbCd}(\text{CN})_3$.

7.1. Elementarzelle und Raumgruppe

Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen (O. - 4. Schicht) um $[010]$ und Precession-Aufnahmen längs $[100]$ und $[010]$ ergaben LAUE-Symmetrie mmm, P - Zelle, b - Gleitspiegelebene senkrecht zu $[100]$ (Auslöschungen Okl nur mit $k = 2n$), c - Gleitspiegelebene senkrecht zu $[010]$ (Auslöschungen hOl nur mit $l = 2n$) und a - Gleitspiegelebene senkrecht zu $[001]$ (Auslöschungen hkO nur mit $h = 2n$). Diese Bedingungen erfüllt die Raumgruppe



Die "least-squares"- Verfeinerung der Gitterkonstanten mit 32 standardisierten Pulverreflexen ergab folgende Werte:

$$a = 8.847 \pm 0.004 \text{ \AA}$$

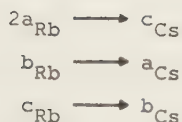
$$b = 16.880 \pm 0.009 \text{ \AA}$$

$$c = 9.969 \pm 0.006 \text{ \AA}$$

Mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle berechnet sich eine Röntgendichte von 3.67 g/cm^3 . Die pyknometrische Dichte beträgt 3.62_4 g/cm^3 .

Bemerkenswert erscheint die Relation zur Elementarzelle des $\text{RbCd}(\text{CN})_3$, deren Gitterabmessungen bei folgender Umbe-

nennung



mit denen des $\text{CsHg}(\text{CN})_3$ vergleichbar werden.

Die Raumgruppe des $\text{CsHg}(\text{CN})_3$ unterscheidet sich deshalb von der aus der neu gewählten Aufstellung resultierenden Raumgruppe Pbma für $\text{RbCd}(\text{CN})_3$ nur durch eine c - Gleit-
spiegelebene senkrecht zur $[010]$ - Richtung (h0l nur mit $l = 2n$). Diese systematische Auslöschungsbedingung wird durch intensitätsschwache, nur vereinzelt auftretende hkl - Reflexe mit $l = 2n + 1$ hervorgerufen, die wiederum für die a - Gitterkonstantenverdoppelung verantwortlich sind.

Offensichtlich bestehen kristallchemische Strukturbeziehungen, deren Aufklärung eine Röntgenstrukturuntersuchung interessant erscheinen läßt.

7.2. Intensitätsmessung- und korrektur

Die für eine dreidimensionale Kristallstrukturbestimmung benötigten Intensitäten wurden an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Typ Y 290 der Fa. Hilger & Watts) bestimmt, das im on-line-Verfahren von einem Prozeßrechner (PDP8/I der Fa. Digital) gesteuert wird. Die Messung erfolgte mit graphit-monochromatisierter MoK_α - Strahlung in der $\bar{\omega}/2\theta$ -scan-Technik. Die Scanweite betrug 0.44° , mit einer Scanrate von $0.6^\circ/\text{min}$. An beiden Seiten des

2 θ -scan-Bereichs betrug die Meßzeit für den Untergrund 22 Sekunden.

Zur Messung wurde eine Kristallkugel mit dem Radius $r = 0.005$ cm verwendet, die durch Rundschleifen eines würfelförmigen Bruchstücks aus besonders dicken Kristallblättchen erhalten werden konnte.

Insgesamt wurden in den Oktanten hkl $0^\circ \leq \vartheta \leq 25^\circ$, $h\bar{k}l$ $0^\circ \leq \vartheta \leq 20^\circ$ und $hk\bar{l}$ $0^\circ \leq \vartheta \leq 20^\circ$ 2910 Reflexe vermessen. Reflexe, deren Intensität nach Untergrund- und Lorentz-Polarisations-Korrektur kleiner waren als ein von STOUT und JENSEN ⁸²⁾ für die Zählstatistik vorgeschlagene Standardabweichung 3σ (die Gewichtssetzung unter Berücksichtigung eines zusätzlichen Fehlerfaktors für die Instabilität der Meßelektronik erfolgte individuell für einzelne Intensitätsgruppen) wurden der Datengruppe 0 (unbeobachtet) zugeteilt.

Zur Absorptionskorrektur wurden die von WEBER ⁸⁵⁾ berechneten, für die betreffenden ϑ -Winkel linear interpolierten Absorptionskoeffizienten kugelförmiger Proben verwendet. Mit dem linearen Massenschwächungskoeffizient $\mu = 259.9 \text{ cm}^{-1}$ ($\mu \cdot r = 1.3$) lagen diese Werte zwischen 6.083 ($\vartheta = 0^\circ$) und 5.748 ($\vartheta = 25^\circ$).

Nach Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe und Berechnung der maximalen Standardabweichung von diesem Mittelwert stand ein dreidimensionaler Datensatz von 738 unabhängigen Reflexen zu weiteren Berechnungen zur Verfügung.

7.3. PATTERSON-Synthese und Strukturvorschlag

Die Raumgruppe $Pbca-D_{2h}^{15}$ besitzt neben zwei parameterlosen, vierzähligen Punktlagen der Punktsymmetrie $\bar{1}$ nur eine allgemeine achtzählige Punktlage.

$$8(c) \quad \begin{aligned} &x, y, z; \quad 1/2+x, 1/2-y, \bar{z}; \quad \bar{x}, 1/2+y, 1/2-z; \quad 1/2-x, \bar{y}, 1/2+z; \\ &\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \quad 1/2-x, 1/2+y, z; \quad x, 1/2-y, 1/2+z; \quad 1/2+x, y, 1/2-z; \end{aligned}$$

Diese Punktlage muß einmal mit Cäsium, einmal mit Quecksilber, dreimal mit Kohlenstoff und dreimal mit Stickstoff besetzt werden.

Zur Bestimmung der Parameter x, y, z für die Schweratome können folgende Harkergeraden bzw. -ebenen einer dreidimensionalen PATTERSON-Synthese herangezogen werden:

Harkergerade	Vektoren	Harkerebene	Vektoren
u 1/2 0	$1/2^{\pm}u$ 1/2 0	1/2 v w	1/2 $1/2^{\pm}v$ $^{\pm}w$
0 v 1/2	0 $1/2^{\pm}v$ 1/2	u 1/2 w	$^{\pm}u$ 1/2 $1/2^{\pm}w$
1/2 0 w	1/2 0 $1/2^{\pm}w$	u v 1/2	$1/2^{\pm}u$ $^{\pm}v$ 1/2

Tabelle 11 S. 72 zeigt die Auswertung der asymmetrischen Einheit der PATTERSON-Zelle des $CsHg(CN)_3$ mit der LAUE-Symmetrie mmm .

Tabelle 11: PATTERSON-Maxima der asymmetrischen Einheit

(u,v,w in Dezimaleinheiten der Zelldimensionen).

u	v	w	Vektordichte	Vektorset	Vektorzuordnung
0.48	0.5	0	57	u 1/2 0	Hg - Hg
0.5	0.00	0.12	57	1/2 v w	Hg - Hg
0.5	0	0.16		1/2 u w	Cs - Cs
0.5	0	0.38	57	1/2 0 w	Hg - Hg
0.5	0	0.38	57	u v w	Cs - Cs
0	0.00	0.5	57	0 v 1/2	Hg - Hg
0.00	0.00	0.5		u v 1/2	Cs - Cs
0.50	0.50	0.5	57	u v 1/2	Hg - Hg
0.02	0.5	0.38	40	u 1/2 w	Hg - Hg
0.02	0.50	0.12	37	u v w	Hg - Hg
0.00	0.5	0	35	u 1/2 0	Cs - Cs
0	0.48	0.5	20	0 v 1/2	Cs - Cs
0.50	0.5	0.14	15	u 1/2 w	Cs - Cs
0.5	0.48	0.36	8	1/2 v w	Cs - Cs

0.23	0.25	0.25	40		Hg - Cs
0.26	0.25	0.38	24		Hg - Cs
0.26	0.25	0.12	19		Hg - Cs

Die auf den Harkergeraden $u \ 1/2 \ 0$, $0 \ v \ 1/2$ auftretenden $2r_i$ - Vektoren der Quecksilber- bzw. Cäsiumatome $1/2 \pm u$, $1/2, 0$ bzw. $0, 1/2 \pm v, 1/2$ liefern bei Berücksichtigung

der unterschiedlichen Vektordichten folgende u v - Paare:

	u	v
Hg	0.02	0.50
Cs	0.50	0.02

Theoretisch sollte man die fehlenden w - Parameter durch Aufsuchen des entsprechenden u v w - Maximums erhalten können. Leider fallen durch die sehr speziellen Werte der u v - Paare bedingt, Vektoren dieser Art mit Vektoren auf Harkerebenen bzw. -schnitten zusammen, sodaß nur über eine quantitative Vektoranalyse eindeutige Zuordnungen möglich sind. Andererseits sollte es möglich sein, durch kombinatorische Überlegungen die Zahl der möglichen Modelle so einzuschränken, daß über Strukturfaktorrechnungen eine Modellentscheidung getroffen werden kann.

Im einzelnen treten folgende Koinzidenzen auf:

$$\begin{array}{lcl}
 \begin{array}{c} 1/2 \quad 0 \quad w \end{array} & \begin{array}{l} \nearrow \\ \rightarrow \\ \searrow \\ \swarrow \end{array} & \begin{array}{l} 1/2 \quad 0 \quad 1/2 \quad \pm w \text{ (Hg - Hg)} \\ 1/2 \quad 1/2 \quad \pm v \quad \pm w \text{ (Hg - Hg)} \\ 1/2 \quad 0 \quad 1/2 \quad \pm w \text{ (Cs - Cs)} \\ \pm u \quad \pm v \quad \pm w \text{ (Cs - Cs)} \end{array} \\
 \\
 \begin{array}{c} 0 \quad 1/2 \quad w \end{array} & \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array} & \begin{array}{l} \pm u \quad 1/2 \quad 1/2 \quad \pm w \text{ (Hg - Hg)} \\ \pm u \quad \pm v \quad \pm w \text{ (Hg - Hg)} \end{array} \\
 \\
 \begin{array}{c} 1/2 \quad 1/2 \quad w \end{array} & \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array} & \begin{array}{l} 1/2 \quad 1/2 \quad \pm v \quad \pm w \text{ (Cs - Cs)} \\ \pm u \quad 1/2 \quad 1/2 \quad \pm w \text{ (Cs - Cs)} \end{array}
 \end{array}$$

Die Auswertung der Vektorsets $1/2 \ 0 \ w$, $0 \ 1/2 \ w$, $1/2 \ 1/2 \ w$ (s. Tabelle 11 S. 72) ergibt, daß in erster Näherung nur ungeradzahlige Vielfache von $1/16$ auftreten. Daraus resultieren folgende Möglichkeiten für die Besetzung der Punktlage 8(c):

	x	y	z	
Hg	0.01	0.25	$1/16(2n + 1)$	$n = 1,8$
Cs	0.25	0.01	$1/16(2n + 1)$	$n = 1,8$

Die Kombination gleicher z - Parameter scheidet durch das Fehlen von Vektoren bei $1/4 \ 1/4 \ 0$ aus. Auf Grund der starken r_{ik} - Vektoren bei $1/4 \ 1/4 \ 1/4$ sind demzufolge nur noch zwei Modellmöglichkeiten realisierbar:

	x	y	z		x	y	z
Hg	0.01	0.25	0.06		0.01	0.25	0.32
				oder			
Cs	0.25	0.01	0.32		0.25	0.01	0.06

7.4. Strukturfaktorrechnung, FOURIER-Synthese,

Strukturverfeinerung

Die beiden aus der PATTERSON-Synthese erhaltenen Strukturmodelle wurden zunächst in vier Zyklen nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Beide Modelle zeigten gutes Konvergenzverhalten. Mit $z_{Hg} = 0.32$ ($z_{Cs} = 0.06$) lag der Richtigkeitswert bei 0.1828, mit $z_{Hg} = 0.06$ ($z_{Cs} = 0.32$) jedoch konnte auf Anhieb ein konventioneller R- Wert von 0.1098 bei größenordnungsmäßig sinnvollen isotropen Temperaturfaktoren erreicht werden,

sodaß im weiteren Verlauf diesem Modell der Vorzug gegeben wurde.

Die Lage der fehlenden leichten Atome ließ sich ohne Schwierigkeiten aus den gut aufgelösten, isolierten Elektronendichtemaxima einer dreidimensionalen FOURIER-Synthese ermitteln. Weitere Nebenmaxima waren nicht vorhanden. Mit den daraus extrapolierten Lageparametern und einem Temperaturfaktor von $B = 4.00$ für Stickstoff- und Kohlenstoffatomen sank der R- Wert auf 0.0755. Nach weiteren vier Verfeinerungszyklen über sämtliche Atomparameter und isotropen Temperaturfaktoren lag der R- Wert bei 0.0697. Die Änderung der Parameter im letzten Zyklus war kleiner als 3% der berechneten Standardabweichung. Infolge des guten Konvergenzverhaltens, besonders der leichten Atome, erschien die weitere Verfeinerung der Struktur unter Einführung anisotroper Temperaturfaktoren für alle Atome gerechtfertigt.

Nach weiteren drei Zyklen mit Variation von insgesamt 73 Parametern konnte ein endgültiger konventioneller R- Wert von 0.0417 für sämtliche 738 unabhängigen Reflexen erreicht werden.

Zur Berechnung der Atomstrefaktoren dienten die von MOORE⁶⁵⁾ nach dem SCF-Verfahren ($C_{kov.}$, Hg^{2+}) bzw. FD-Verfahren (Cs^{+}) ermittelten Konstanten. Die Werte für N^{-} wurden den International Tables⁵⁰⁾ entnommen. Die bei den beschriebenen Verfeinerungen erhaltenen Orts- und Temperaturparameter sind in Tabelle 12 zusammengestellt. Tabelle 13 gibt die Matrixelemente β_{ij} der anisotropen Temperaturfaktoren an.

Tabelle 12: Endparameter von $\text{CsHg}(\text{CN})_3$ mit Standardabweichungen.

		isotrop		anisotrop	
Hg	x	0.01499	14	0.01485	9
	y	0.24546	8	0.24541	5
	z	0.06017	14	0.06013	9
	B	3.060	36		
Cs	x	0.24656	47	0.24713	48
	y	0.01482	14	0.01484	11
	z	0.32672	24	0.32664	15
	B	4.193	57		
C(1)	x	0.1716	42	0.1757	27
	y	0.2392	24	0.2385	14
	z	0.2190	40	0.2203	28
	B	3.91	73		
C(2)	x	0.4510	41	0.4558	32
	y	0.1422	19	0.1428	13
	z	0.0198	40	0.0182	27
	B	2.75	67		
C(3)	x	0.4672	48	0.4623	32
	y	0.3615	21	0.3622	12
	z	0.0474	45	0.0492	31
	B	3.54	75		
N(1)	x	0.2610	36	0.2624	24
	y	0.2325	17	0.2319	14
	z	0.3070	29	0.3065	18
	B	3.81	58		

		isotrop		anisotrop	
N(2)	x	0.4176	45	0.4211	31
	y	0.0845	20	0.0846	13
	z	0.0659	39	0.0669	27
	B	4.72	80		
N(3)	x	0.4402	49	0.4402	34
	y	0.4199	23	0.4194	13
	z	0.1082	46	0.1049	32
	B	5.55	93		
	R	0.0697		0.0417	

Tabelle 13: Anisotrope Temperaturfaktoren β_{ij} mit
Standardabweichung (alle Werte $\times 10^{-5}$).

	β_{11}	β_{12}	β_{13}	β_{22}	β_{23}	β_{33}
Hg	901(11)	19(7)	87(9)	286(3)	5(6)	820(9)
Cs	1028(21)	- 73(19)	30(35)	540(8)	20(11)	934(17)
C(1)	1072(289)	- 17(143)	622(293)	202(86)	27(157)	1362(336)
C(2)	1465(461)	-129(147)	93(295)	208(81)	90(117)	626(287)
C(3)	1394(461)	- 41(136)	773(346)	180(76)	-178(137)	1026(329)
N(1)	1190(291)	152(180)	-181(265)	636(121)	92(147)	603(190)
N(2)	1591(431)	- 70(150)	334(347)	318(89)	-118(161)	1483(386)
N(3)	2244(573)	126(161)	6(421)	242(84)	65(160)	1823(421)

7.5. Diskussion der Struktur

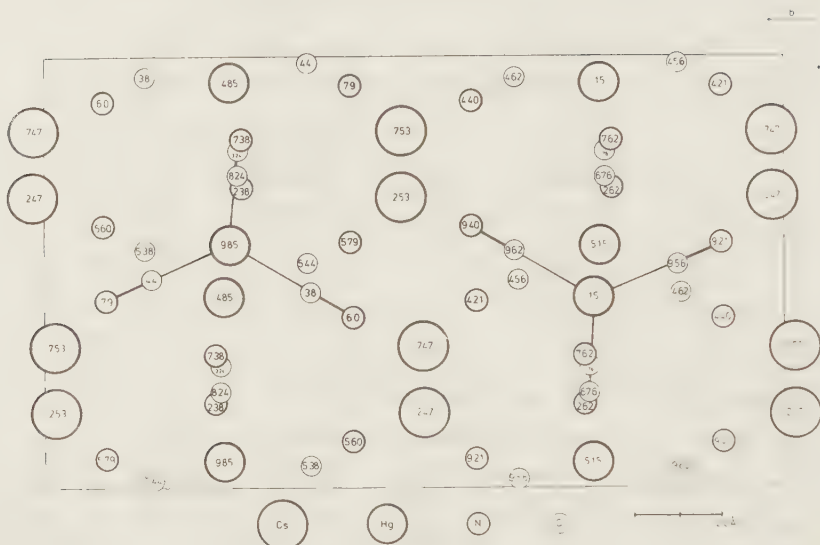


Abb. 10: Projektion des Elementarzelleninhalts von $\text{CsHg}(\text{CN})_3$ längs $[100]$. Die x- Parameter sind in $a/1000$ angegeben.

Abb. 10 zeigt die Projektion der Struktur des $\text{CsHg}(\text{CN})_3$ in $[100]$ -Richtung. Deutlich sind trigonale $\text{Hg}(\text{CN})_3$ -Einheiten erkennbar, deren pseudo-dreizählige Achsen leicht gegen die Projektionsrichtung geneigt sind. Die in dieser Blickrichtung alternierend-staggered orientierten Baugruppen weichen von ihrer idealen Eigensymmetrie $3/m-D_{3h}$ nur geringfügig ab. Die C - Hg - C-Bindungswinkel liegen zwischen 118.2° und 120.7° . Die Winkelsumme ist 358.2° . Der Abstand des zentralen Hg-Atoms von der durch drei

Kohlenstoffatome aufgespannten "least-squares"- Ebene berechnet sich zu $0.169 \text{ \AA}$. Der Winkel zwischen zwei Ebenen beträgt 74.3° .

Die bereits in der Raumgruppendifkussion Abschn. 7.1. S. 69 erwähnte enge kristallchemische Relation zur Struktur des $\text{RbCd}(\text{CN})_3$ kommt in der (0kl)- Projektion zum Ausdruck.

Im Vergleich mit der entsprechenden (h0l)- Projektion der Struktur des $\text{RbCd}(\text{CN})_3$ (vgl. Abb. 7 S. 57) ergibt sich, daß die dichteste Packung der Cyanidionen weitgehend erhalten bleibt, während die Schwermetalle aus ihren ehemals speziellen Lagen so herausdrehen, daß unter a- Gitterkonstantenverdopplung eine zusätzliche c - Gleitspiegelebene entsteht. Die voluminösen Cäsiumatome behalten ihre Position in den Oktaederlücken der wenig deformierten Cyanidpackung nahezu bei, während die Quecksilberkationen bevorzugt in $[100]$ - Richtung translatieren. Dieser Translationsrichtung entspricht die morphologisch ausgezeichnete Tetraederkettenrichtung im $\text{RbCd}(\text{CN})_3$.

Wie aus Abb. 11 S. 80 hervorgeht, wandern dabei die Quecksilberatome aus den Schwerpunkten der Tetraeder heraus auf die dem "Brückenstickstoffatom" gegenüberliegende Tetraederfläche zu, sodaß nahezu trigonal-planare Komplexanionen entstehen.

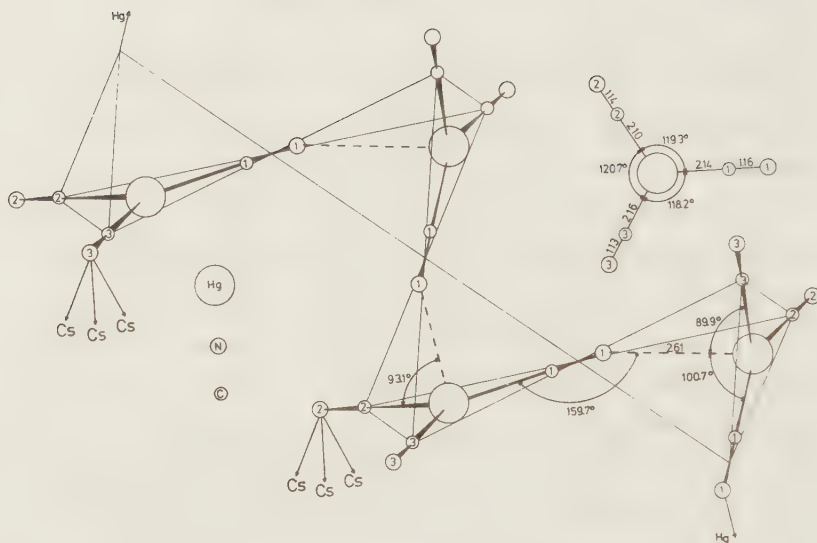


Abb. 11: Trigonale $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$ Baugruppen in der Struktur des $\text{CsHg}(\text{CN})_3$.

Aus Abb. 12 ist zu sehen, daß dabei längs $[001]$ - orientierte Stränge dieser Baugruppen entstehen, die über schwache interionische $\text{Hg} - \text{N}$ - Wechselwirkungen verknüpft sind. In Hohlräume zwischen vier dieser Stränge sind Cäsiumionen so eingelagert, daß eine verzerrt-oktaedrische Koordination aus sechs verschiedenen $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$ Einheiten erreicht wird. Die in a - Achsenrichtung auf Lücke stehenden trigonalen Baugruppen stammen von der Translation der Hg - Atome in gegenseitig verlaufenden

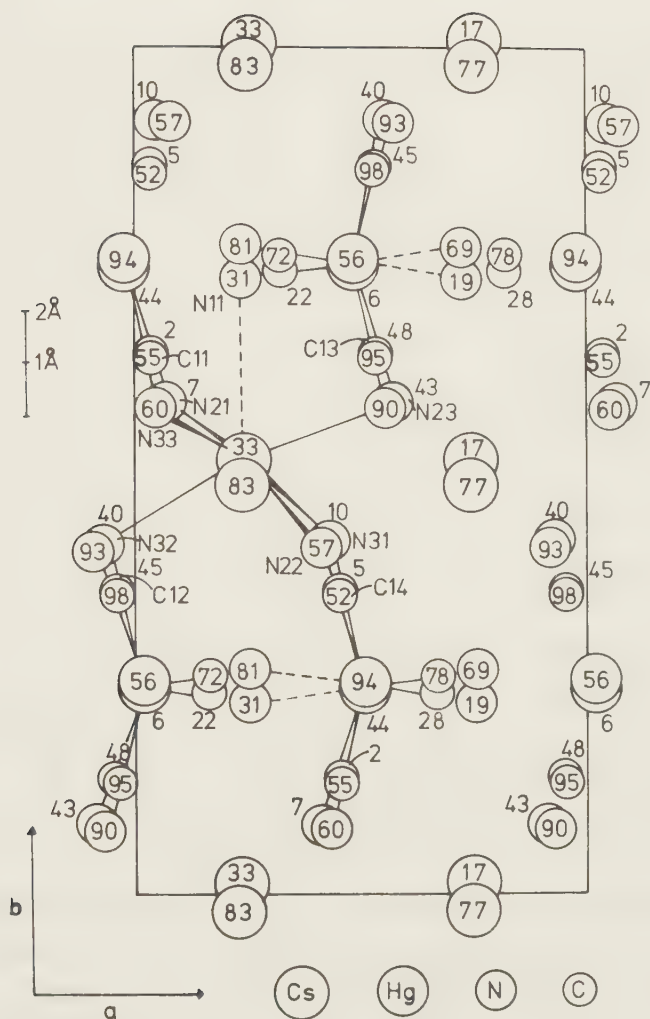


Abb. 12: Projektion der Struktur des $\text{CsHg}(\text{CN})_3$ längs $[001]$.

Die z -Parameter sind in $c/100$ angegeben.

Pseudo-Tetraederketten.

Der Hg - C- Bindungsabstand im $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$ Anion entspricht mit 2.10 bis 2.16 Å der Summe der Ionenradien ⁶⁾⁷³⁾ (2.08 bis 2.17 Å, jedoch liegt er merklich über dem des $\text{Hg}(\text{CN})_2$ mit 2.015 Å, in dem bereits Doppelbindungsanteile diskutiert werden ⁷⁹⁾. Näher kommen diesem Wert Bindungslängen im $\text{Hg}(\text{CN})(\text{NO}_3)$ mit 2.063 Å ⁶³⁾ und $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ⁶²⁾, bei dem in einer Zn - N - C - Hg - C - N- Koordination der Zn- koordinierte Hg - C- Abstand mit 2.07 Å länger ist als der des endständigen Cyanids. Ähnliche Verhältnisse sollten auch im Cs- koordinierten $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$ Anion vorliegen, dessen Bindungslängen durch elektrostatische Wechselwirkungen expandiert sein dürften.

Der intramolekulare Hg - N- Abstand von 2.61 Å, der zwischen der Summe der van-der-Waals-Radien (3.42 Å) und der Summe der kovalenten Radien (2.04 Å) liegt, ist vergleichbar mit der Hg - N- Wechselwirkung im $\text{Hg}(\text{CN})_2$ von 2.74 Å ⁷⁹⁾. Dadurch werden Bindungskräfte induziert, die offensichtlich ausreichend sind, die Planarität einer sp^2 - hybridisierten Konfiguration am Hg- Atom aufzuheben.

Ähnliche Verhältnisse beschreibt WHITE ⁸⁸⁾ im $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{HgBr}_3$. Neben drei äquivalenten Hg - Br- Bindungslängen (2.49 bis 2.55 Å) der einen Komplexeinheit liegt ein Bromidion der anderen koordinativ so dicht (2.92 Å), daß insgesamt eine stark verzerrte tetraedrische Umgebung am Quecksilber resultiert.

Echt planare HgBr_3^- Baugruppen findet BRODERSEN ²¹⁾ in der

Struktur des Hg_2NHBr_2 . Zwischen $[\text{Hg}_3(\text{NH})_2]^{2+}$ -Schichten mit gewellter Sechseck-Blattstruktur (ein Bromidion liegt aus Platzgründen in den Sechseckmitten) sind komplexe HgBr_3^- -Einheiten ($\text{Hg} - \text{Br}$ 2.60 Å) eingelagert. Jedoch sind unterhalb bzw. oberhalb der Ebenen zwei weitere Br-Atome so nahe (3.08 Å), daß von einer trigonal-bipyramidalen Koordination gesprochen werden kann.

Aus Strukturuntersuchungen von FENN³⁶⁾ an $(\text{CH}_3)_3\text{SHgJ}_3$ geht hervor, daß nahezu planare HgJ_3^- -Komplexanionen (die Entfernung der Hg-Atome von der aus Jodatomen aufgespannten Ebene beträgt 0.08 Å) vorliegen, die jedoch im "van-der-Waal-Abstand" von 3.52 bis 3.69 Å von weiteren zwei Jodatomen zu einem trigonal-bipyramidalen Koordinationspolyeder ergänzt werden.

Die Existenz unendlicher Tetraederketten im $\text{KHgBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁷²⁾ bzw. $\text{KHgJ}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁶⁹⁾ auf der anderen Seite bekräftigen die Vermutung, daß beim Übergang zu großvolumigen Kationen bei gleichzeitiger Anwesenheit vergleichbarer Anionen die Tendenz zur systematischen Koordinationserniedrigung vorherrscht.

Aus diesen Gründen wirkt das Auftreten trigonal-planarer Komplexeinheiten im $\text{CsHg}(\text{CN})_3$, die infolge Ion-Ion-Wechselwirkung über eine Pseudo-Tetraederkante nicht gänzlich isoliert sind, keineswegs überraschend.

Im übrigen sei darauf hingewiesen, daß Elemente mit d^{10} -Elektronenkonfiguration offensichtlich in der Lage sind, trigonal-planare Koordinationen einzugehen. Die einer sp^2

Hybridisierung entsprechende Konfiguration von $\text{KCu}_2(\text{CN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ²⁶⁾, wie die des neuerdings untersuchten $\text{Pt}(\text{P}\phi_3)_3$ ⁴⁾ findet bei den hier erwähnten Hg(II) -Komplexen ihre Fortsetzung.

Wie aus Abb. 12 S. 81 hervorgeht, treten nicht zu unterschätzende Wechselwirkungen im CsN_6 -Oktaeder auf. Die Abweichung von der ideal linear gerichteten $\text{Hg} - \text{C} - \text{N}$ -Bindung ($176.0^\circ - 177.6^\circ$) wird im $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (177.0°) als sicheres Indiz für das Vorhandensein derartiger Kräfte aufgefaßt. Die CN -Abstände (Mittelwert: $1.14 \text{ \AA}$) kommen denen des $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ($1.137 \text{ \AA}$) recht nahe.

Im einzelnen sind die wichtigsten Abstände und Winkel der Baugruppen in Tabelle 14 aufgeführt.

Die enge Strukturverwandtschaft des $\text{CsHg}(\text{CN})_3$ zum $\text{RbCd}(\text{CN})_3$ eröffnet einen gänzlich neuen Aspekt der Identifikation röntgenographisch kaum unterscheidbarer Kohlenstoff- bzw. Stickstoffatome. Geht man von der nur wenig deformierten Cyanidpackung beider Strukturen aus (vgl. Abb. 7 S. 57 und Abb. 10 S. 78), und postuliert ausschließlich $\text{Hg} - \text{C}$ -Bindungen, ist es ohne weiteres möglich, eine zweifelsfreie Unterscheidung der Kohlenstoff - Stickstoff - Brückenatome im $\text{RbCd}(\text{CN})_3$ zu treffen. Wird beispielsweise ein Stickstoffatom in der Tetraederbrücke des $\text{RbCd}(\text{CN})_3$ aus oben genannten Plausibilitätsgründen festgelegt, sind sämtliche anderen C - und N - Lagen über die jeweiligen Symmetrielemente der Raumgruppe so gekoppelt, daß nur mehr eine bestimmte Koordination am Zentralatom möglich ist. Die aus

der FOURIER-Synthese auf Grund sehr geringer Niveau-
unterschiede der Elektronendichten noch mit großer Un-
sicherheit behaftete Zuordnung ließ sich mit dieser
Analogiebetrachtung vollauf bestätigen.

Tabelle 14: Die wichtigsten Abstände ($\text{\AA}$) und Bindungs-
winkel ($^\circ$) in der Struktur des $\text{CsHg}(\text{CN})_3$
(Standardabweichungen in Klammern).

a) Koordination am Quecksilberatom:

Atom 1	Atom 2	Abstand	Atom 1	Atom 2	Abstand
Hg	C(1)	2.14(2)	C(1)	N(1)	1.16(3)
Hg	C(2)	2.10(2)	C(2)	N(2)	1.14(3)
Hg	C(3)	2.16(2)	C(3)	N(3)	1.13(3)
Hg	N(1)	2.61(2)			

Winkel:

C(1) - Hg - C(2)	119.3(0.6)	C(1) - N(1) - Hg	159.7(1.2)
C(1) - Hg - C(3)	118.2(0.6)	C(1) - Hg - N(1)	100.7(0.8)
C(2) - Hg - C(3)	120.7(0.6)	C(2) - Hg - N(1)	93.1(0.9)
Hg - C(1) - N(1)	177.6(1.2)	C(3) - Hg - N(1)	89.9(0.9)
Hg - C(2) - N(2)	176.0(1.2)		
Hg - C(3) - N(3)	177.4(1.2)		

b) Koordination am Cäsiumatom (die Numerierung der Kohlenstoff- bzw. Stickstoffatome ist Abb. 12 S. 81 zu entnehmen).

Atom 1	Atom 2	Abstand	Atom 1	Atom 2	Abstand
Cs	N21	3.23(2)	N21	N23	5.73(4)
Cs	N22	3.28(2)	N21	N31	4.26(3)
Cs	N23	3.29(2)	N21	N32	4.46(4)
Cs	N31	3.19(2)	N21	N33	4.60(4)
Cs	N32	3.27(3)	N22	N23	3.44(3)
Cs	N33	3.44(3)	N22	N31	4.60(4)
Cs	N11	3.67(2)	N22	N32	4.59(4)
Cs	C11	3.58(2)	N22	N33	4.26(4)
Cs	C12	3.84(2)	N23	N31	4.46(3)
Cs	C13	3.70(2)	N23	N33	4.90(4)
Cs	C14	3.73(2)	N31	N32	5.28(4)
			N32	N33	3.59(4)

Winkel:

N21 - Cs - N33	106.9(7)	N31 - Cs - N23	87.0(7)
N22 - Cs - N33	78.6(7)	N31 - Cs - N32	109.6(8)
N22 - Cs - N31	90.6(7)	N22 - Cs - N23	63.2(8)
N31 - Cs - N21	83.0(7)	N22 - Cs - N32	88.9(7)
N33 - Cs - N32	64.6(8)	N21 - Cs - N22	170.5(8)
N33 - Cs - N23	93.5(7)	N33 - Cs - N31	167.6(8)
N21 - Cs - N23	123.1(9)		
N21 - Cs - N32	86.7(7)		

8. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an

$\text{MHg}(\text{CN})_3$ (M=Rb,Cs)

Von den Verbindungen $\text{RbHg}(\text{CN})_3$ und $\text{CsHg}(\text{CN})_3$ wurden IR-Spektren im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 50 cm^{-1} , sowie Ramanspektren im Bereich 2200 cm^{-1} bis in den Gitterschwingungsbereich in unmittelbarer Nähe der Erregerfrequenz angefertigt. Die auftretenden Banden sind aus Tabelle 16 ersichtlich. Abb. 13 zeigt das Ramanspektrum bzw. den kurzwelligen Bereich des IR-Spektrums von $\text{CsHg}(\text{CN})_3$.

Wie bereits in Abschn. 7.5. S. 78 ausführlich diskutiert wurde, besteht die Struktur des $\text{CsHg}(\text{CN})_3$ im wesentlichen aus acht nahezu planaren $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$ Gruppen, zwischen die Cs^+ -Ionen eingelagert sind (nach den kristallographischen Daten Abschn. 4.5.3. S. 39 ist $\text{RbHg}(\text{CN})_3$ isotyp). Mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle bzw. 64 Atomen pro Zelle ergeben sich $3 \times 64 = 192$ Freiheitsgrade. Nach Abzug von drei starren Translationen der Gesamtzelle sind 189 Faktorgruppenschwingungen möglich. Für die acht Cäsiumatome bzw. acht $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$ Baugruppen sind $48 - 3 = 45$ Translationsfreiheitsgrade zu erwarten. Lediglich die acht $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$ Einheiten besitzen je drei Rotationsfreiheitsgrade.

Betrachtet man die $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$ Gruppe approximativ als planare Einheit in der Punktgruppe D_{3h} , besitzt sie 10 Normalschwingungen

$$\Gamma_{\text{vib}} = 2a_1' (R) + a_2' (-) + 2a_2'' (IR) + 4e' (IR,R) + e''(R),$$

von denen die zu den irreduziblen Darstellungen e' und e'' gehörenden Schwingungen je zweifach entartet sind. Um die zu erwartenden IR- bzw. Ramanaktivitäten zu diskutieren, könnte man nach der Korrelationsmethode die Symmetrierassen (irreduziblen Darstellungen) der inneren und äußeren Schwingungen der $\text{Hg}(\text{CN})_3$ - Gruppe (Punktgruppe D_{3h}) mit der Symmetrierasse der Lagegruppe C_1 und der Faktorgruppe D_{2h} des $\text{CsHg}(\text{CN})_3$ in Beziehung bringen. Tabelle 15 zeigt die Korrelation für Schwingungen der $\text{Hg}(\text{CN})_3$ - Baugruppen im $\text{CsHg}(\text{CN})_3$.

Tabelle 15: Korrelation der $\text{Hg}(\text{CN})_3$ - Gruppen im $\text{CsHg}(\text{CN})_3$

Isolierte Gruppe	Lagesymmetrie	Faktorgruppe
D_{3h}	C_1	D_{2h}
8 x $2a_1'$	a	$A_g (R)$
8 x a_2'		$B_{1g} (R)$
8 x $2a_2''$		$B_{2g} (R)$
8 x 4 e'		$B_{3g} (R)$
8 x e''		$A_u (-)$
		$B_{1u} (IR)$
		$B_{2u} (IR)$
		$B_{3u} (IR)$

Eine Kopplung der weitgehend isolierten $\text{Hg}(\text{CN})_3$ - Einheiten ist jedoch auf Grund der großen Entfernung in der

Elementarzelle kaum zu erwarten, sodaß man sich in erster Näherung auf eine Site-Symmetrie-Betrachtung beschränken kann.

Des weiteren ist zu bemerken, daß durch die nicht ideale Planarität der $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$ Baugruppe Symmetrierniedrigung zu C_1 eintritt. Dadurch können raman- bzw. infrarotaktive Schwingungsrassen mit aktiviert werden, während die beiden zweifach entarteten Schwingungen der Rasse e' bzw. e'' aufspalten.

Dieser Effekt ist bereits bei den charakteristischen C-N-Valenzschwingungen des $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$ Ions zu beobachten. Das Auftreten von drei Banden bei 2164 cm^{-1} , 2158 cm^{-1} und 2154 cm^{-1} ist nur dadurch erklärbar, daß die zweifach entartete Valenzschwingung $V_{\text{as}}(e')$ infolge des Übergangs zur Punktgruppe C_1 aufspaltet und zusammen mit der symmetrischen Valenzschwingung $V_s(a_1')$ drei verschiedene Frequenzen ergibt.

Die Zuordnung der Quecksilber-Kohlenstoffvalenzschwingungen im Bereich von $370 - 350\text{ cm}^{-1}$ scheint durch Arbeiten von GRIFFITH ⁴⁴⁾ und JONES ⁵⁵⁾ gesichert.

Die im Frequenzbereich von $300 - 250\text{ cm}^{-1}$ beobachteten Absorptionen sollten ausschließlich von Deformationen des Hg - C - N- Gerüstes herrühren. Es ist mit dem Auftreten einer nur wenig frequenzverschiedenen Zweiergruppe zu rechnen, die sich aus entarteten Deformationsschwingungen innerhalb bzw. außerhalb der Spiegelebene σ_h zusammensetzt. Weiterhin wären neben nichtebenen gleichphasigen Deforma-

tionen zusätzliche mitaktivierte Frequenzen der bei idealer Symmetrie raman- und infrarotinaktiven ebenen, symmetrischen Deformationsschwingungen zu erwarten. Planare bzw. nichtebene entartete Deformationsschwingungen des gesamten $\text{Hg}(\text{CN})_3$ -Gerüsts, bei denen die CN-Gruppe als starre Einheit gegenüber flexiblen Hg - C-Bindungswinkeln zu betrachten sind, werden bei niedrigeren Frequenzen zwischen 120 cm^{-1} und 100 cm^{-1} beobachtet.

Die im Ramanspektrum unterhalb 60 cm^{-1} auftretenden scharfen Banden sollten Librationsschwingungen der $\text{Hg}(\text{CN})_3$ -Gruppen zuzuordnen sein. Unter Annahme idealer D_{3h} -Symmetrie berechneten sich im vorliegenden Frequenzbereich aus den Trägheitsmomenten größenordnungsmäßig sinnvolle Potentialbarrieren für die freie Rotation. Bei Libration der $\text{Hg}(\text{CN})_3$ -Gruppen in Phase sind intensivere Ramanbanden zu erwarten als bei Librationen in Gegenphase. Dennoch sind keine eindeutigen Zuordnungen möglich, da die beim Verlassen der Site-Symmetrie-Näherung mit acht Cäsiumatomen bzw. acht $\text{Hg}(\text{CN})_3$ -Gruppen zusätzlich auftretenden Translationsschwingungen das Frequenzbild im niederfrequenten Bereich sehr unübersichtlich gestalten.

Die untersuchten Verbindungen sind die einzigen bisher bekannten Komplexe mit trigonal-planarer Quecksilber-Kohlenstoff-Koordination. In Ermangelung geeigneter Vergleichsmöglichkeiten wäre deshalb die Zuordnung einzelner Banden im niederfrequenten Bereich sehr spekulativ.

Genauere Aufschlüsse sollen weiterführende raman-spektroskopische Untersuchungen an Einkristallen liefern.

Tabelle 16: IR- und Ramanbanden von $\text{MHg}(\text{CN})_3$ ($M=\text{Rb}, \text{Cs}$) in cm^{-1} (V Valenzschwingung, δ Deformationsschwingung in der Ebene, τ Deformationsschwingung aus der Ebene, s symmetrisch, as asymmetrisch).

Rb		Cs		Zuordnung (bezieht sich auf ideale D_{3h} -Symmetrie)
2163	IR	2162	IR	$V_s(a_1')$ $V_{as}(e')$ CN- Valenzschwingung
2157	IR	2156	IR	
2152	IR	2153	IR	
2164	R	2164	R	
2158	R	2158	R	
2154	R	2154	R	
365	IR	365	IR	$V_s(a_1')$ $V_{as}(e')$ Hg - C- Valenzschwingung
372	R	371	R	
		367	R	
351	R	351	R	
305	IR	304	IR	$\delta_s(a_2')$ $\delta_{as}(e')$ $\tau_s(a_2'')$ $\tau_{as}(e'')$ Hg - C - N- Deformationsschw.
259	IR	273	IR	
255	IR	268	IR	
250	IR	254	IR	
303	R	300	R	
273	R	269	R	
258	R	254	R	
248	R	245	R	

Rb		Cs		Zuordnung (bezieht sich auf ideale D_{3h} -Symmetrie)
122	IR	122	IR	$\delta_{as}(e') \quad \tau_{as}(e')$
94	IR	93	IR	
89	IR			
122	R	116	R	$Hg(CN)_3^-$ Deformationsschw. (Def. Schw. am Hg-Atom)
107	R	105	R	
103	R	90	R	
78	R	75	R	
76	R			
52	R	45	R	Librationsschw. der $Hg(CN)_3^-$ -Gr. Translationsschw. der $Hg(CN)_3^-$ -Gr. bzw. Alkaliionen.
45	R	32	R	
38	R			
22	R	20	R	

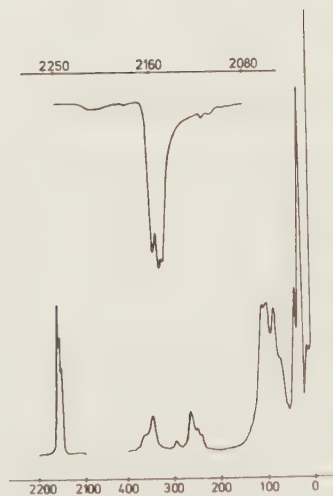


Abb. 13:

Ramanspektrum (Bildteil unten) bzw. IR-Spektrum (2250-2080 cm^{-1} ; Bildteil oben) von $CsHg(CN)_3$

9. Strukturuntersuchungen an $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$

9.1. Darstellung und Eigenschaften

Die Strukturuntersuchungen an $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ sollten an einer von FUNKE ⁴⁰⁾ durchgeführten Röntgenstrukturanalyse, die nur für das Schweratommodell befriedigend erschien, anknüpfen. Dabei ergaben sich unerwartete Schwierigkeiten.

Zum einen zeigten die beim Einengen wässriger Lösungen von $\text{Zn}(\text{CN})_2$ in CsCN (molares Verhältnis 1:2) in Form glasklarer Parallelepipede gewonnenen Kristalle ein völlig anderes Pulverdiagramm als das von FUNKE für $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ angegebene; zum anderen erlaubten die FUNKE'schen Einkristalldaten keine Indizierung der von ihm aufgeführten Guinier-Aufnahme. Die Tatsache jedoch, daß es mit jenen Einkristalldaten ohne Schwierigkeiten gelang, die neu erhaltenen Pulverdiagramme zu indizieren, deutete auf die Existenz unterschiedlicher Phasen hin.

Gezielte differentialthermoanalytische und thermogravimetrische Untersuchungen, die zweifelsfrei auf das Vorhandensein von einem Mol Kristallwasser schließen ließen, ergaben den überraschenden Effekt, daß das Pulverdiagramm der bis zur Schmelze erhitzten Proben mit dem von FUNKE beschriebenen identisch war. Offensichtlich handelt es sich dabei um die wasserfreie Form des $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$, die von FUNKE zwar analytisch und röntgenographisch mit Pulvermethoden untersucht worden war, jedoch nicht im Rahmen der vorgenommenen Strukturuntersuchungen.

Es wäre durchaus denkbar, daß gerade in Unkenntnis dieser Tatsache Strukturverfeinerungsversuche zur Festlegung der leichten Atome scheiterten.

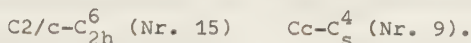
Das Monohydrat des $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ gibt bereits bei Temperaturen von $100 - 120^\circ\text{C}$ oder mechanischer Beanspruchung z.B. Verreiben das Kristallwasser aus seinem Kristallverband ab. Auch beim Umkristallisieren aus absoluten organischen Lösungsmitteln (Äthanol, Methanol) werden Kristalle des wasserfreien $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ erhalten.

Die Röntgenstrukturuntersuchung des wasserfreien $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ erscheint unter diesen Aspekt besonders lohnend. Zum einen wird der unter Umständen auf den prinzipiellen Strukturtyp störend wirkende Effekt eingelagerten Kristallwassers ausgeschaltet, zum anderen liefert die genaue Kenntnis der Cyanidlagen einen Beitrag zum besseren Verständnis der Koordinationsverhältnisse komplexer Cyanide.

9.2. Elementarzelle und Raumgruppe

$\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ kristallisiert mit stark verzerrtem oktaedrischen Habitus, ohne ausgeprägte Spaltbarkeitsrichtung. Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen (0. - 4. Schicht) um $[010]$ und Precession-Aufnahmen (0. Schicht) längs $[100]$ und $[001]$ ergaben LAUE-Symmetrie $2/m$, C - Zelle (Auslöschungen $h + k = 2n$) und c - Gleitspiegelebene senkrecht zu $[010]$ (Auslöschungen $h0l$ nur mit $l = 2n$).

Diese Bedingungen erfüllen die Raumgruppen



Die "least-squares"-Verfeinerung der Gitterkonstanten aus Einkristallaufnahmen mit 35 standardisierten Pulverreflexen ergab folgende Werte:

$$a = 14.469 \pm 0.010 \text{ \AA}$$

$$b = 9.198 \pm 0.006 \text{ \AA}$$

$$c = 8.575 \pm 0.006 \text{ \AA}$$

$$\beta = 109.69^\circ \pm 0.05^\circ$$

Mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle berechnet sich eine Röntgendichte von 2.69 g/cm^3 . Die pyknometrische Dichte beträgt 2.556 g/cm^3 .

9.3. Intensitätsmessung- und korrektur

Zur Messung der Intensitäten für den dreidimensionalen Datensatz diente ein bereits in Abschn. 7.2. S. 69 näher beschriebenes Vierkreisdiffraktometer. Die Scanweite betrug 0.6° , mit einer Scanrate von $0.6^\circ/6 \text{ sec}$. Die Untergrundmeßzeit an beiden Seiten des $\omega/2 \ominus$ -scan-Bereiches war drei Sekunden.

Große klare Einkristalle des $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ (Kantenlänge 2 bis 3 mm) konnten durch gezielte Behandlung in einer Kristallmühle bzw. durch Lösungsversuche in wasserfreiem Methanol in die für Absorptionseffekte günstige Kugelform gebracht werden. Von einem Exemplar mit dem praktikablen Radius

$r = 0.019$ cm wurden in der halben Reflexionskugel $h \pm k \pm l$ im Bereich $0^\circ \leq \vartheta \leq 30^\circ$ 3339 Reflexe vermessen und mit den in Abschn. 7.2. S. 70 aufgeführten Korrekturen (Untergrunds- und Lorentz- Polarisationskorrektur, statistischer Fehler, Absorption) versehen.

Mit dem linearen Massenschwächungskoeffizienten $\mu = 91.3 \text{ cm}^{-1}$ ($\mu_r = 1.735$) werden die Absorptionskoeffizienten nach WEBER⁸⁵⁾ zwischen 11.150 ($\vartheta = 0^\circ$) und 8.492 ($\vartheta = 30^\circ$) berechnet. Symmetrieäquivalente Reflexe wurden nach der Korrektur gemittelt, sodaß insgesamt ein Datensatz von 1251 unabhängigen Reflexen für weitere Berechnungen zur Verfügung stand.

9.4. PATTERSON-Synthese und Strukturvorschlag

Die Häufung starker Maxima in speziellen Schnitten legte die Auswertung einer dreidimensionalen PATTERSON-Synthese unter Annahme von Zentrosymmetrie nahe. Die Raumgruppe $C2/c-C_{2h}^6$ besitzt neben vier parameterlosen vierzähligen Punktlagen mit der Punktsymmetrie $\bar{1}$ eine vierzählige Punktlage 4(c) der Punktsymmetrie 2

$$4(c) \quad 0, y, 1/4; \quad 0, \bar{y}, 3/4; \quad + (0, 0, 0; \quad 1/2, 1/2, 0)$$

und eine allgemeine achtzählige Punktlage 8(f) mit der Punktsymmetrie 1

$$8(f) \quad \begin{array}{l} x, y, z; \quad \bar{x}, y, 1/2-z; \\ \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \quad x, \bar{y}, 1/2+z; \end{array} \quad + (0, 0, 0; \quad 1/2, 1/2, 0)$$

Tabelle 17 zeigt die Auswertung der "Schweratommaxima" in der asymmetrischen Einheit einer PATTERSON-Zelle mit der LAUE-Symmetrie 2/m.

Tabelle 17: PATTERSON-Maxima der asymmetrischen Einheit
(u,v,w in Dezimaleinheiten der Zelldimensionen).

u	v	w	Vektordichte	Vektorset	Vektorzuordnung
0.34	0	0.00	>57	u 0 w	Cs - Cs Cs - Zn
0.16	0.5	0.00	>57	u 1/2 w	Cs - Cs Cs - Zn
0.5	0.5	0	>57		Cs - Cs Zn - Zn
0	0.36	0.5	>57	0 v 1/2	Cs - Cs Zn - Zn
0.16	0.14	0.50	50		Cs - Cs Cs - Zn
0.34	0.36	0.50	50		Cs - Cs Cs - Zn
0.5	0.14	0.5	>57	1/2 v 1/2	Cs - Cs Zn - Zn

Das Fehlen starker Vektoren bei 0 0 1/2 bzw. 1/2 0 1/2 ließ Modelle mit Schweratome in Inversionszentren nicht zu. Aus geometrischen Gründen erschien deshalb die Besetzung der achtzähligen Punktlage 8(f) mit Cäsiumatomen bzw. der vierzähligen Punktlage 4(c) mit Zinkatomen am sinnvollsten.

Für symmetrieäquivalente, durch ihr hohes Streuvermögen besonders ausgezeichnete Cäsiumatome sind starke Vektormaxima in folgenden Harkererebenen bzw.-geraden zu erwarten:

Harkergerade	Vektoren	Harkererebene	Vektoren
0 v 1/2	0 $\pm v$ 1/2	u 0 w	$\pm u$ 0 1/2 $\pm w$
1/2 v 1/2	1/2 1/2 $\pm v$ 1/2	u 1/2 w	1/2 $\pm u$ 1/2 1/2 $\pm w$

Die Auswertung dieser speziellen Schnitte (s. Tabelle 17 S. 97) unter Berücksichtigung der "zentrosymmetrischen"

r_{ii} - Vektoren ergibt für Cäsium die u v w - Tripelwerte:

$\pm u$	$\pm v$	$\pm w$
0.34	0.36	0.50
1.34	1.36	1.50

Der zu diesem Zeitpunkt der Modellentwicklung noch völlig frei wählbare Nullpunkt der PATTERSON-Zelle wurde so festgelegt, daß Cäsium folgende x, y, z- Parameter besitzt:

x	y	z
0.17	0.18	0.25

Für das Zink waren zusätzliche schwächere Maxima in den Harkergeraden 0 v 1/2 bzw. 1/2 v 1/2 zu erwarten, die jedoch von denen der Cäsiumatome überdeckt wurden. Die Ursache hierfür ist in den speziellen z - Koordinaten des Cs zu suchen. Als Folge davon ist leider keine exakte Entnahme der y - Parameter des Zn aus der PATTERSON-Synthese möglich. Damit ergeben sich für die Lagen der Zn -

Atome die Parametersätze:

	x	y	z
O		± 0.18	± 0.25
O		± 0.32	± 0.25

Nachdem das Modell mit gleichem Parameter in y und z wie für Cs auf Grund des sehr kurzen Cs - Zn- Abstandes von 2.5 Å ausschied, kam unter Berücksichtigung der beobachteten starken Cs - Zn- Vektoren bei 0.17 v w nur ein Modell für die Struktur des $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ in Frage:

	x	y	z
Cs	0.17	0.18	0.25
Zn	0.00	0.68	0.25

9.5. Strukturfaktorrechnung, FOURIER-Synthese, Strukturverfeinerung

Zur Prüfung des aus der PATTERSON-Synthese abgeleiteten Strukturvorschlags wurden die vorläufigen Näherungsparameter mit den isotropen Temperaturfaktoren $B_{\text{Cs}} = 2.50$, $B_{\text{Zn}} = 3.50$ versehen und in mehreren "least-squares"- Zyklen verfeinert. Trotz vorzüglichen Konvergenzverhaltens bei geringen Koordinatenänderungen ließen doch einige Kriterien, wie der ungewöhnlich hohe Temperaturfaktor des Zinks $B_{\text{Zn}} = 12.12$ bzw. der nur wenig verbesserte R- Wert von 0.286 im Vergleich zur Verfeinerung der Cs - Parameter allein ($R = 0.33$) Zweifel über die Echtheit des Minimums aufkommen.

In den dreidimensionalen FOURIER-Synthesen waren neben stark erzeugten Cs- Atomlagen doppelt aufgespaltene Zn - Maxima mit Schwerpunkt in den vorgegebenen Koordinaten zu beobachten. Da die Zinkatome jedoch eine spezielle Lage besetzen müssen, deutete dies auf eine zu spezielle Wahl des z - Parameters der Cs- Atome hin, wodurch vorzeichenfalsche Strukturamplituden erzeugt werden. Zwei Verschiebungsmöglichkeiten der Cäsiumatome kamen in Betracht; zum einen in Richtung der positiven z - Achse ($z > 0.25$), zum anderen entgegengesetzt dazu ($z < 0.25$) jeweils in Höhe eines der beiden vorgetäuschten Zinkmaxima.

"Least-squares"-Verfeinerungen mit Startparametern von $z_{Cs} = 0.28$ bzw. $z_{Cs} = 0.22$ führten zu einem praktisch unveränderten R - Wert von 0.2876 für den ersten Fall ($B_{Zn} \ll B_{Cs}$), während beim zweiten der R - Wert nach drei Zyklen auf 0.1589 ($B_{Zn} > B_{Cs}$) sank.

Aus einer darauffolgenden Differenz-FOURIER-Synthese konnten bereits die Parameter der fehlenden leichten Atome ermittelt werden. Die Schweratommaxima zeigten starke Anisotropieeffekte; weitere Nebenmaxima waren nicht vorhanden. Unter Einbeziehung der extrapolierten Parameter für Kohlenstoff und Stickstoff (Zn - C- Bindung wurde postuliert) in die Strukturverfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren verbesserte sich der R - Wert nach 5 Iterationen auf 0.1055. Die Parameteränderung im letzten Zyklus lag unter 0.1 % der berechneten Standardabweichung.

Die Einführung anisotroper Temperaturfaktoren brachte eine

Erniedrigung des konventionellen R- Wertes auf 0.0645. Zu diesem Zeitpunkt der Strukturverfeinerung waren größere Abweichungen ΔF der beobachteten bzw. berechneten Strukturamplituden nur mehr bei Reflexen extrem hoher Intensität zu finden. Die Tatsache, daß die beobachteten Strukturfaktoren systematisch unter den Werten der berechneten lagen, ließ auf ein beträchtliches Maß an Sekundärextinktion der Intensitäten jener Reflexgruppe schließen. Auf eine von ZACHARIASEN ⁹⁰⁾ vorgeschlagene Korrektur wurde verzichtet, stattdessen wurde einem Vorschlag von STOUT und JENSEN ⁸²⁾ entsprechend 42 Reflexe mit $F > 0.6 \cdot F_{\max}$ ausgesondert und für weitere Parametershiftberechnungen nicht mehr verwendet.

Nach weiteren fünf Iterationen unter gleichzeitiger Variation aller Orts- und Temperaturparameter konnte schließlich ein Richtigkeitswert von 0.037 mit 1209 unabhängigen Reflexen erreicht werden.

Zur Berechnung der Atomstreu Faktoren wurden die von MOORE ⁶⁵⁾ nach dem SCF-Verfahren ($C_{\text{kov.}}$, Xe = Cs^+ , Zn^{2+}) ermittelten Konstanten verwendet. Die Werte für N^- wurden den International Tables ⁵⁰⁾ entnommen.

9.6. Parameter, Atomabstände und Winkel

In Tabelle 18 sind die im letzten Verfeinerungszyklus erhaltenen Atomparameter für den isotropen wie anisotropen Fall zusammengestellt. Der Parametershift mit anisotropen Temperaturfaktoren liegt bis auf den z - Parameter des Cs-Atoms innerhalb der "isotropen" Standardabweichung.

Tabelle 18: Endparameter von $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ mit Standardabweichungen.

		isotrop		anisotrop	
Cs	x	0.17312	8	0.17308	3
	y	0.17854	12	0.17856	4
	z	0.23090	13	0.23123	4
	B	3.706	30		
Zn	x	0.5		0.5	
	y	0.17768	29	0.17754	11
	z	0.25		0.25	
	B	2.953	45		
C(1)	x	0.3862	12	0.3862	4
	y	0.0609	19	0.0609	7
	z	0.1019	20	0.1016	7
	B	3.55	27		
C(2)	x	0.5593	13	0.5585	4
	y	0.3010	19	0.3002	7
	z	0.1120	22	0.1111	8
	B	3.70	28		
N(1)	x	0.3167	13	0.3173	4
	y	0.0075	20	0.0072	8
	z	0.0159	22	0.0159	8
	B	5.28	37		
N(2)	x	0.5937	14	0.5945	5
	y	0.3643	22	0.3640	8
	z	0.0311	23	0.0329	9
	B	5.25	36		
	R	0.1055		0.037	

Die anisotropen Temperaturfaktoren der Tabelle 19 werden nach dem Term $\exp -(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)$ entwickelt.

Tabelle 19: Anisotrope Temperaturfaktoren β_{ij} mit Standardabweichung (alle Werte $\times 10^{-5}$).

	β_{11}	β_{12}	β_{13}	β_{22}	β_{23}	β_{33}
Cs	501(2)	104(3)	210(3)	1356(6)	197(4)	1390(7)
Zn	360(4)	0	126(6)	1066(12)	0	1173(13)
C(1)	519(33)	- 96(41)	204(46)	1275(85)	- 93(68)	1468(88)
C(2)	481(31)	10(40)	265(47)	1221(82)	30(70)	1659(97)
N(1)	625(38)	-346(55)	241(57)	2147(125)	- 699(99)	2159(123)
N(2)	852(46)	- 61(57)	840(68)	1738(104)	1029(99)	2617(14)

Die wichtigsten Bindungsabstände und Winkel der Struktur des $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ sind in Tabelle 20 zusammengefaßt. Die Numerierung der Atome ist Abb. 15 S.107 bzw. Abb. 16 S.109 zu entnehmen. Die erste Ziffer bedeutet die Zugehörigkeit zur jeweiligen Punktlage.

Tabelle 20: Abstände ($\text{\AA}$) und Winkel ($^\circ$) in der Struktur des $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ (Standardabweichungen in Klammern).

a) Koordination am Zinkatom:

Atom 1	Atom 2	Abstand	Atom 1	Atom 2	Abstand
Zn	C11	2.015(6) 2x	C11	C11'	3.41(1)
Zn	C22	2.016(7) 2x	C11	C22'	3.19(1) 2x
C11	N11	1.132(8) 2x	C11	C22	3.19(1) 2x
C22	N22	1.139(11) 2x	C22	C22'	3.35(1)

Winkel:

C1 - Zn - C1'	115.8(3)	C2 - Zn - C2	112.1(3)
C1 - Zn - C2	104.7(3) 2x	Zn - C1 - N1	173.5(5)
C1 - Zn - C2'	109.9(3) 2x	Zn - C2 - N2	176.7(5)

b) Koordination am Cäsiumatom:

Atom 1	Atom 2	Abstand	Atom 1	Atom 2	Abstand
Cs	C11	3.764(7)	Cs	N11	3.576(7)
Cs	C12	3.595(6)	Cs	N12	3.607(7)
Cs	C13	4.220(6)	Cs	N13	3.126(6)
Cs	C14	3.990(7)	Cs	N14	3.687(7)
Cs	C21	3.837(6)	Cs	N21	3.349(7)
Cs	C22	3.821(6)	Cs	N22	3.701(7)
Cs	C23	3.637(6)	Cs	N23	3.787(7)
Cs	C24	4.118(8)	Cs	N24	3.172(9)

Winkel:

N11 - Cs - N12	84.6(1)	N13 - Cs - N22	65.2(2)
N11 - Cs - N13	79.0(2)	N13 - Cs - C23	148.1(3)
N11 - Cs - N14	138.5(3)	N13 - Cs - N23	133.5(2)
N11 - Cs - N21	61.1(2)	N13 - Cs - N24	68.1(2)
N11 - Cs - N22	84.5(2)	N14 - Cs - N21	160.5(7)
N11 - Cs - N23	107.6(2)	N14 - Cs - N22	57.0(2)
N11 - Cs - C23	98.4(1)	N14 - Cs - C23	105.8(1)
N12 - Cs - N21	117.8(2)	N14 - Cs - N24	65.0(2)
N12 - Cs - N23	88.0(1)	N21 - Cs - N22	60.3(2)
N12 - Cs - C23	72.0(2)	N21 - Cs - C23	64.8(2)
N13 - Cs - N14	96.0(2)	N21 - Cs - N24	98.8(2)
N13 - Cs - N21	87.0(2)	N21 - Cs - C23	146.6(3)

Die Zn - C - Bindungsabstände innerhalb eines Tetraeders sind unter Berücksichtigung der berechneten Standardabweichung praktisch identisch. Mit 2.015 Å bzw. 2.016 Å liegen diese Werte sehr nahe bei der Summe der kovalenten Radien von 2.00 Å (kovalenter Tetraederradius des Zn-Atoms 1.31 Å; Radius des sp-hybridisierten C-Atoms 0.67 Å). Die C - N - Abstände von 1.132 Å bzw. 1.139 Å weichen von denen vergleichbarer Komplexsalze kaum ab ($\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4^{80}$) - 1.157 Å; $\text{KNaPt}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{66}$) - 1.16 Å; $\text{Rb}_2\text{Pd}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}^{32}$) - 1.13 Å). Die Zn - C - N - Koordination ist nicht ideal linear (173.5° - 176.7°), sondern unter dem Einfluß elektrostatischer Wechselwirkungskräfte in Richtung der Cäsiumionen hin gewinkelt. Die Abweichung von der Tetraedersymmetrie T_d äußert sich vor allem in der leichten Deformation der Tetraederwinkel auf 104.7° bis 115.8° , und als Folge davon in den unterschiedlichen Kantenlängen (C - C - Abstände), die zwischen 3.19 Å und 3.41 Å liegen.

Die $\text{Zn}(\text{CN})_4$ - Tetraeder sind nicht direkt miteinander verknüpft (minimaler N - N - Abstand zweier benachbarter Tetraeder = 3.52 Å). Dies wird durch nahezu linear in $[100]$ -Richtung aufgereihete Schweratomstränge der Anordnung - Zn - Cs - Zn - Cs - erreicht, die translativ um $b/2$ gegeneinander verschoben sind. Innerhalb einzelner Schweratomketten sind die Tetraeder so orientiert, daß eine elektrostatisch günstigste Raumerfüllung erhalten wird.

Um das Cäsiumion entsteht so ein kompliziertes Koordinationspolyeder aus acht Cyanidgruppen mit kontinuierlichen Abständen zwischen 3.126 Å (minimaler Cs - N - Abstand) und 4.220 Å (maximaler Cs - C - Abstand), dessen Interpretation anfänglich große Schwierigkeiten bereitete (vgl. Abb. 15).



Abb. 15: $\text{Cs}(\text{CN})_8$ -Koordinationspolyeder in der Struktur ' des $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$.

Zu einem besseren Verständnis dieser Koordinationsverhältnisse gelangt man, wenn man die unmittelbare Strukturverwandtschaft des $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ mit der Tieftemperaturmodifikation des wasserfreien Na_2SO_4 beachtet.

$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{V})$ oder auch β - Na_2SO_4 , in der Literatur als die stabilste der bisher bekannten fünf pleomorphen Formen beschrieben, kristallisiert nach GOSSNER und MUSSGUG⁴³⁾ orthorhombisch in der Raumgruppe Fddd-v_h^{24} mit den Gitterkonstanten $a = 5.85 \text{ \AA}$, $b = 12.29 \text{ \AA}$, $c = 9.75 \text{ \AA}$.

Nach Ergebnissen einer Röntgenstrukturuntersuchung von ZACHARIASEN und ZIEGLER⁸⁹⁾ liegt ein verhältnismäßig lokaler Kristallverband von isolierten SO_4 -Tetraedern mit eingelagerten Na^+ -Ionen vor. Jedes Natrium ist in Form eines sehr stark verzerrten Oktaeders sechsfach koordiniert (Abstände $\text{Na} - \text{O}$: $2.31 \text{ \AA} - 2.48 \text{ \AA}$). Zwei Kanten der Oktaedergrundfläche sind mit Tetraederkanten, die beiden Oktaederspitzen mit Tetraederecken aus jeweils vier verschiedenen benachbarten SO_4 -Gruppen gemeinsam. Zwei Tetraederkanten eines SO_4^{2-} -Ions tragen also jeweils zu zwei NaO_6 -Koordinationen bei.

Abb. 16 S. 109 zeigt eine Projektion der Struktur des $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{V})$ auf die (011) -Fläche. Zur besseren Veranschaulichung der Koordinationsverhältnisse sind die NaO_6 -Oktaeder um Na-Atome in der Höhe $a = 1/8$ gestrichelt eingezeichnet. Der "monokline" Ausschnitt längs der Flächendiagonalen unter Beibehaltung der $[001]$ -Richtung soll die enge Strukturbeziehung zur Elementarzelle des $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$

im unteren Teil der Abbildung wiedergeben. Deutlich ist zu erkennen, wie die prinzipiellen Schweratompositionen erhalten bleiben (Translation der jeweiligen Elementarzelle um $1/16$ der Projektionsrichtungslänge vorausgesetzt), während die Koordinationstetraeder des $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ aus der idealen, zu den Flächendiagonalen nahezu parallelen Orientierung der SO_4 -Tetraederkanten entgegengesetzt dem Uhrzeigersinn herausgedreht sind. Die Ursache mag einerseits in den elektrostatischen Attraktionskräften der großvolumigen Cäsiumionen zu suchen sein, andererseits dürfte der erhöhte Platzbedarf der langgestreckten Cyanidgruppen zu starken Repulsionskräften zwischen benachbarten Tetraedern führen.

Dieser Effekt ist für die Koordinationsverhältnisse am Alkaliatom von grundlegender Bedeutung. Sind die Sauerstoffatome O_{12} bzw. O_{24} mit über $3.5 \text{ \AA}$ zu weit vom Na-Zentralatom entfernt, um noch echt zur Koordination beizutragen, könnte man sich vorstellen, daß dann im Falle des $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ die entsprechenden Cyanidionen mit in die Koordinationssphäre einbezogen werden. Dadurch entsteht ein Koordinationspolyeder aus dem im β - Na_2SO_4 bereits vorgebildeten stark verzerrten Oktaeder (C11 - N11; C22 - N22; C14 - N14; C21 - N21; C13 - N13; C23 - N23) und zwei zusätzlichen Koordinationsstellen vor den jeweiligen Oktaederflächen (C24 - N24; C12 - N12). Abb. 15 S. 107 zeigt die räumliche Darstellung dieses Koordinationspolyeders. Die gestrichelten Verbindungslinien deuten die Lage der

nicht ganz ebenen Oktaedergrundfläche an (Winkelsumme = 383.10°). Die wichtigsten Abstände und Winkel sind der Tabelle 20 S. 104 zu entnehmen.

Unter den im Abschn. 1.3. S. 13 erläuterten struktursystematischen Gesichtspunkten erscheint die Relation der Struktur des $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ zum β - Na_2SO_4 -Typ nicht ganz überraschend.

Im Falle des $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ gelangt man mit abnehmendem Ionenradienverhältnis r_A/r_B (AB_2X_4) und kleinerer Bindungskraftkonstanten K ($K \sim (\chi_A \cdot \chi_B)/r_e^2$; χ = Elektronegativität; r_e = Gleichgewichtsabstand der Ionen) im STEINFINK'schen "Strukturdiagramm" in den Grenzbereich zwischen dem Olivin- und β - K_2SO_4 -Strukturtyp (vgl. Abb. 3 S. 14). Zur Berechnung des Gleichgewichtsabstandes r_e [$r_e = (r_A + r_X)^2 + (r_B + r_X)^2 + 1.155 (r_A + r_X)(r_B + r_X)$] wird der abgeschätzte Wirkungsradius eines kugelsymmetrischen Cyanidions $r_{\text{CN}} = 1.92 \text{ \AA}$ verwendet. Dieser nur in erster Näherung richtige Ansatz läßt eine gewisse Streubreite zu, sodaß der Übertritt zum K_2SO_4 -Bereich durchaus plausibel erscheint. Erstaunlich ist, daß nicht dieser Strukturtyp mit seiner bevorzugt hohen Koordinationszahl acht bis neun am Alkaliatom (isomorph sind Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 , Cs_2ZnBr_4) ausgebildet wird, sondern der des $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{V})$ mit weitgehend erniedrigter Koordination.

Die vorliegende Strukturuntersuchung zeigt, daß dieser Gittertyp offensichtlich flexibel genug ist, ohne prinzipielle Strukturveränderung zusätzliche Koordinationskontakte

zu schaffen, sodaß selbst großvolumige Kationen eingebaut werden können.

Aus diesem Beispiel geht wieder einmal deutlich hervor, daß die Größe der Ionenradien kein Kriterium für die Klassifikation bestimmter Strukturen zu sein braucht.

Ionenbindungsanteile zwischen tetraederfremden Kationen, Polarisierbarkeit der Anionen, wie ein mehr oder weniger ausgeprägter kovalenter Bindungscharakter innerhalb der Tetraedergruppen sind zumindest gleichwertige strukturbestimmende Merkmale.

So kristallisiert Zn_2SiO_4 trotz vergleichbarer Ionenradien nicht im Olivintyp des Mg_2SiO_4 , sondern in dem des "koordinationsärmeren" Phenakits (Be_2SiO_4). Es zeigt sich, daß die größeren Zn^{2+} - Ionen unter erheblicher Gitterexpansion (das Zellvolumen des Zn_2SiO_4 ist um 42 % größer als das des isostrukturellen Be_2SiO_4) eingebaut werden können, ohne daß irgendwelche Strukturübergänge zu verzeichnen wären.

10. Strukturuntersuchungen an $\text{Tl}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$

10.1. Struktursystematische Beziehungen

Die durch den "inert-pair-Effekt" besonders stabilen Tl^+ -Ionen sind größen- und ladungsmäßig durchaus mit Alkalimetallionen wie K^+ , Rb^+ , NH_4^+ vergleichbar ($r(\text{Tl}^+) = 1.47 \text{ \AA}$; $r(\text{K}^+) = 1.33 \text{ \AA}$; $r(\text{Rb}^+) = 1.47 \text{ \AA}$); andererseits besteht im Hinblick auf Reaktivität und Elektronegativität ebenfalls ein enger Zusammenhang mit Ag^+ -Kationen ($\chi(\text{Tl}^+) = 1.44$; $\chi(\text{Ag}^+) = 1.42$). Demzufolge sollten Thalliumtetracyanometallate von besonderem strukturchemischen Interesse sein.

Zum einen könnten direkte Isomorphiebeziehungen zu den kaliumanalogen Verbindungen im Spinelltyp existieren, zum anderen wäre es durchaus denkbar, daß zinkblendeähnliche Strukturen analog dem Ag_2HgJ_4 -Typ auftreten, die sich durch thermochrome Modifikationswechsel bei verhältnismäßig niederen Temperaturen auszeichnen. In seiner Struktursystematik weist STEINFINK (vgl. Abschn. 1.3. S. 13) bereits auf die sich überschneidenden Strukturbereiche ternärer Oxidspinelle und Verbindungen mit Ag_2HgJ_4 -Struktur hin. Demnach konnten bisher noch nie A_2BO_4 -Verbindungen beobachtet werden, die im Ag_2HgJ_4 -Typ kristallisieren. Eine Strukturuntersuchung an Thalliumtetracyanozinkat bot hier die ausgezeichnete Möglichkeit zu zeigen, welche strukturbestimmenden Faktoren maßgeblich sind, entweder die der dichtesten Cyanidpackung mit eingelagerten Alkalimetall-

ionen in Richtung zum Oxidspinell-Typ hin, oder die der Tl^{+} - Ionen in Richtung zum Ag_2HgJ_4 - Typ hin, der bevorzugt bei Halogeniden, Sulfiden etc. auftritt.

10.2. Elementarzelle und Raumgruppe

Einkristallaufnahmen an oktaedrischen Kristallen bei Drehung um eine Oktaederspitze (= kubische a - Achse) bzw. Oktaederkante (Flächendiagonale $[110]$) erbrachten ein flächenzentriertes Gitter mit der LAUE-Symmetrie $m\bar{3}m$ und c - Gleitspiegelebene senkrecht zu $[110]$ (Auslöschungen hhl nur mit $l = 2n$). Diese Bedingungen erfüllen im kubischen System nur die Raumgruppen

$$Fm\bar{3}c-O_h^6 \text{ (Nr. 226)} \quad F\bar{4}3c-T_d^5 \text{ (Nr. 219)}.$$

Die mit 28 standardisierten Pulverreflexen im "least-squares"-Verfahren verfeinerte Gitterkonstante beträgt:

$$a = 24.97_6 \pm 0.011 \text{ \AA}.$$

Mit 64 Formeleinheiten pro Elementarzelle berechnet sich eine Röntgendichte von $3.94_6 \pm 0.012 \text{ g/cm}^3$, die mit der pyknometrischen Dichte von 3.94 g/cm^3 (Mittelwert aus drei Bestimmungen) sehr gut übereinstimmt.

10.3. Versuch einer Strukturbestimmung mit geschätzten Filmdate

Nachdem die verhältnismäßig günstige geometrische Form des verwendeten Kristalls bzw. die hohe Symmetrie des Kristall-

systems eine Strukturbestimmung aussichtsreich erscheinen ließ, wurde zur Strukturbestimmung ein nahezu regulär - oktaedrischer Kristall mit der Kantenlänge von 0.010 ± 0.002 cm verwendet, der zum Schutz gegen Feuchtigkeits- und CO_2 -Einwirkung der Außenluft in Zaponlack gehüllt war. Aus multiplen Weißenberg-Aufnahmen der Schichten $\text{hk}0$ - $\text{hk}10$ wurde der Schwärzungsgrad von 728 in einem Oktanten der Ewaldkugel beobachtbaren Reflexe visuell geschätzt. Die F^2 -Werte wurden nach den üblichen Methoden berechnet. Auf eine Absorptionskorrektur mußte leider verzichtet werden, da zu diesem Zeitpunkt kein geeignetes Rechenprogramm zur Verfügung stand.

Die Angleichung der Schichten erfolgte über symmetrieäquivalente Reflexgruppen einzelner Schichtlinien. Bei der vorliegenden Orientierung des Kristalls längs der $[001]$ - Richtung war es jedoch infolge des Fehlens gemischter Reflexe (F-Gitter) nicht möglich, geradzahlige und ungeradzahlige Schichten auf eine gemeinsame Basis (0. Schicht) zu skalieren. Nach arithmetischer Mittelung symmetrieäquivalenter, mit den berechneten Skalierungsfaktoren versehener Reflexe stand ein Datensatz von 428 unabhängigen Reflexen für weitere Berechnungen zur Verfügung.

Bei der Intensitätsbestimmung war bereits aufgefallen, daß Reflexe mit ungeraden hkl - Werten stets erheblich schwächer waren als Reflexe auf geradzahligen Schichtebenen. Aus diesem Grund war durch die fehlende Angleichungsmöglichkeit unter Umständen mit erheblichen Intensitätsver-

fälschungen zu rechnen. Zum anderen zeigte sich, daß neben einer Vielzahl sehr schwacher Reflexe eine Gruppe sehr starker Reflexe auftritt, deren relative Intensitäten nur sehr ungenau zu bestimmen waren. Aus diesen Gründen war es nicht überraschend, daß in der daraufhin berechneten dreidimensionalen PATTERSON-Synthese die Gewichtsetzung gerade derjeniger Maxima verfälscht war, die zur Modellentwicklung von grundsätzlicher Bedeutung sind. Starke Vektoren traten ausschließlich in PATTERSON-Schnitten in der Höhe mit ganzzahligen Vielfachen von etwa $1/16$ auf. Dies deutete darauf hin, daß in der Struktur des $Tl_2Zn(CN)_4$ Gitterplätze mit Koordinaten $x, y, z \sim n \cdot 1/16$ ($n = \text{ganze Zahl}$) bevorzugt von Schweratomen besetzt sein sollten.

Das Vorliegen einer zentrischen Struktur konnte durch das Fehlen starker Vektoren in den Harkergeraden $u00$, $0v0$, $00w$ der zentrosymmetrischen Raumgruppe $Fm3c-O_h^6$ ausgeschlossen werden.

Die Auswertung der PATTERSON-Synthese derart hochsymmetrischer Strukturen durch Aufsuchen starker Maxima in Harkergeraden bzw.-ebenen ist nur bei Besetzung von Punktlagen hoher Punktsymmetrie übersichtlich. Prinzipiell lassen sich auf Grund der PATTERSON-Komplexe alle Gitter - Komplexe bis auf die in diesem Fall nicht vorliegenden homometrischen Paare $Ia3d$ 24(c) und $Ia3d$ 24(d) zweifelsfrei identifizieren. ⁵⁷⁾ Selbst unter genauer Gewichtsetzung der Vektoren gelangt man jedoch bei Besetzung verschiedener

niedrigsymmetrischer Punktlagen, wie sie bei 128 Thallium- bzw. 64 Zinkatomen in der Elementarzelle des $\text{Tl}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ erforderlich wird, zu einer nur schwer überschaubaren Vielzahl von Modellmöglichkeiten.

Aus diesem Grunde wurde versucht, mit Hilfe der Superpositionsmethode durch Superposition mit $r_i r_j$ - Vektoren ⁴⁸⁾ angenäherte Thalliumparameter zu gewinnen. Verwendet wurden dabei die besonders ausgezeichneten Schnitte in der Höhe $w = n \cdot 1/16$ ($n = 1$ bis 16) der gesamten PATTERSON-Zelle. Anschließende Resymmetrisierungsversuche scheiterten jedoch daran, daß nicht alle Symmetrieelemente der azentrischen Raumgruppe $F\bar{4}3c-T_d^5$ reproduzierbar waren. Verschiedene Modelle, die unter Nichtberücksichtigung einiger Maxima der Superposition entwickelt wurden, zeigten keine befriedigende Übereinstimmung zwischen experimentell bestimmten und berechneten Streufaktoren. Bei diesem Stand der Untersuchungen wurde der Versuch einer Strukturbestimmung vorerst abgebrochen, zudem die Aussicht bestand, zuverlässigere Daten an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer zu bekommen.

10.4. Strukturbestimmung mit Meßdaten vom Einkristalldiffraktometer

10.4.1. Intensitätsmessung und-korrektur

Um das Problem der Absorptionskorrektur von vorneherein auszuschalten, wurde zur Neuvermessung der Reflexintensitäten eine Kristallkugel mit dem Radius $r = 0.005$ cm verwendet, die durch Rundschleifen eines besonders großen, klaren Oktaeders in einer Kristallmühle erhalten werden konnte.

Die Messung erfolgte mit dem in Abschn. 7.2. S. 69 bereits näher beschriebenen Vierkreisdiffraktometer mit graphit-monochromatisierter MoK α -Strahlung. Die Scan-Weite betrug 0.6° , die Scan-Rate $0.6^\circ/30$ sec., die Meßzeit für den Untergrund an beiden Seiten des $\omega/2 \Theta$ - scan-Bereichs 15 Sekunden. In den Quadranten $\pm h k 0$ $0^\circ \leq \vartheta \leq 25^\circ$ bzw. $h \pm k l$ $0^\circ \leq \vartheta \leq 15^\circ$ der Ewaldkugel wurden 2159 Reflexe vermessen. Nach Abzug der Untergrundintensitäten wurde auf Lorentz-Polarisations- bzw. Absorptionseffekte hin korrigiert. Mit dem linearen Massenschwächungskoeffizient $\mu = 334 \text{ cm}^{-1}$ ($\mu \cdot r = 1.67$) berechneten sich die Absorptionskoeffizienten kugelförmiger Proben nach WEBER⁸⁵⁾ zwischen 11.15 ($\vartheta = 0^\circ$) und 9.69 ($\vartheta = 25^\circ$).

Im Verlauf der Messung zeigte sich, daß mit Ausnahme weniger starker Reflexe im Mittel sehr schwache Intensitäten auftraten. Die daraus für einen großen Teil des Datensatzes resultierende ungünstige Beeinflussung der Zählstatistik wurde dahingehend korrigiert, daß der von STOUT und

JENSEN ⁸²⁾ vorgeschlagene statistische Fehlerfaktor zur Berechnung der Standardabweichung für diese Datengruppe verdoppelt wurde. Sämtliche Reflexe, deren Streufaktoren kleiner waren als die für einzelne Intensitätsgruppen gewichtete Standardabweichung 3σ wurden als unbeobachtet für weitere Rechnungen nicht mehr verwendet. Nach arithmetischer Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe standen 329 unabhängige korrigierte Reflexe zur Verfügung.

10.4.2. PATTERSON-Synthese, Modellentwicklung, Raumgruppenbeziehungen, Strukturfaktorrechnung

Die dreidimensionale PATTERSON-Synthese zeigte eine im wesentlichen ähnliche Maximaverteilung wie die mit geschätzten Filmdaten berechnete, jedoch traten in den PATTERSON-Schnitten $P(u \ v \ 0)$ bzw. $P(u \ v \ 1/4)$ einige in ihren relativen Gewichten erheblich verstärkte Vektormaxima auf, die bisher unberücksichtigt geblieben waren. Andererseits waren einige Vektordichten sehr viel schwächer als daß sie $T_1 - T_1$ - Vektoren zugeordnet werden könnten. Wie sich bei späteren Resymmetrisierungsversuchen der entsprechend korrigierten Superposition herausstellte, lag darin der Hauptgrund für das Scheitern der Modellentwicklung mit geschätzten Filmdaten.

Die azentrische Raumgruppe $F\bar{4}3c-T_d^5$ besitzt neben einer allgemeinen Punktlage mit der höchsten Zähligkeit 96 zwei 48-zählige Punktlagen $48(g)$ bzw. $48(f)$ Punktsymmetrie 2 und eine 32-zählige Punktlage $32(e)$ mit der Punktsymmetrie 3.

Alle anderen Punktlagen, zwei 24-zählige Punktlagen 24(d) bzw. 24(c) Punktsymmetrie $\bar{4}$ bzw. zwei 8-zählige Punktlagen 8(b) bzw. 8(a) Punktsymmetrie 23 sind parameterfrei und lassen keine Doppelbesetzung zu.

Durch das Fehlen starker Vektoren in den Harkergeraden $u\ 0\ 0$ ($0\ v\ 0$, $0\ 0\ w$) schieden Modelle mit Tl- Atomen in den beiden 48-zähligen Punktlagen von vorneherein aus. Aus dieser Tatsache heraus sollte sich wenigstens ein Teil der 128 Tl- Atome in der Elementarzelle auf der allgemeinen Punktlage höchster Zähligkeit befinden, die zudem allein für die Berechnung von Strukturfaktoren ungeradzahlgiger hkl- Tripelwerte verantwortlich ist.

Die Resymmetrisierung der neu gewonnenen Superposition ließ zwei Möglichkeiten der Punktlagenbesetzung erkennen, die sich durch die Nullpunktswahl relativ zu den beiden kristallographisch unterschiedlichen $\bar{4}$ - Achsen in 24(c) bzw. 24(d) ergaben:

	x	y	z	
Tl in 96(h)	$\sim 3/16$	$\sim 3/16$	$\sim 1/16$	Modell (I)
	$\sim 1/16$	$\sim 1/16$	$\sim 5/16$	Modell (II)

Der Superposition war zwar zu entnehmen, daß die Abweichungen von den idealen $1/16$ - Thalliumlagen verhältnismäßig gering sein dürften, jedoch konnten keine eindeutigen Aussagen über die Verschiebungsrichtung getroffen werden. Diese idealisierten Parameter gaben aber den für die weitere Modellentwicklung entscheidenden Hinweis auf das Vor-

liegen einer spinellähnlichen Struktur.

Vergleicht man die Elementarzellenabmessungen des $K_2Zn(CN)_4$ ($a_0 = 12.53 \text{ \AA}$) bzw. $Rb_2Zn(CN)_4$ ($a_0 = 12.87 \text{ \AA}$) mit der Gitterkonstanten des $Tl_2Zn(CN)_4$ ($a_0 = 24.97_6 \text{ \AA}$) wird die Vermutung nur erhärtet, daß eine verzerrte Variante des Spinelltyps mit verdoppelter Zellkantenlänge vorliegt.

$K_2Zn(CN)_4$ kristallisiert in der für Spinelle typischen zentrosymmetrischen Raumgruppe $Fd3m-O_h^7$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Bei einer Raumgruppeneinstellung mit dem Ursprung in $\bar{4}3m$ ($1/8 \ 1/8 \ 1/8$ von $\bar{3}m$ entfernt) werden folgende Punktlagen besetzt:

8 Zn in	8(a)	-	0	0	0	
16 K in	16(d)	-	5/8	5/8	5/8	
32 C in	32(e)	-	u_1	u_1	u_1	$u_1 = 0.3430$
32 N in	32(e)	-	u_2	u_2	u_2	$u_2 = 0.3962$

Die Raumgruppe $Fd3m$ ist jedoch eine klassengleiche Untergruppe zur Raumgruppe $Fm3m$ vom Index 8 (die Obergruppe besitzt das achtfache Zellvolumen). Nachdem $F\bar{4}3c$ eine zellgleiche Untergruppe von $Fm3m$ darstellt, läßt sich eine direkte Relation zwischen den Punktlagen dieser Raumgruppen herstellen (vgl. Tabelle 21 S. 122).

Ein Vergleich der für $Tl_2Zn(CN)_4$ möglichen Parameter aus der Superposition für die 96-zählige Tl -Lage mit $x \approx y \approx z \approx 1/16$, $z \approx 1/16$ oder $x \approx y \approx 1/16$, $z \approx 5/16$ zeigt, daß eine enge Beziehung zu den Punktlagen 16(c) bzw. 16(d) der Raumgruppe $Fd3m-O_h^7$ besteht.

Tabelle 21: Raumgruppenbeziehung und Punktlagenaufspaltung der Raumgruppen $Fd3m-O_h^7$ und $F\bar{4}3c-T_d^5$ (PL Punktlage; PS Punktsymmetrie; FP Anzahl der freien Parameter; u, XP, YP, ZP Betrag der freien Parameter).

$Fd3m-O_h^7$			$F\bar{4}3c-T_d^5$					
PL	FP	PS	PL	PS	FP	XP	YP	ZP
8(a)	O	$\bar{4}3m$ 	32(e) 24(c) 8(a)	3 $\bar{4}$ 23	1 O O	1/8		
8(b)	O	$\bar{4}3m$ 	32(e) 24(d) 8(b)	3 $\bar{4}$ 23	1 O O	3/8		
16(c)	O	$\bar{3}m$ 	96(h) 32(e)	1 3	3 1	3/16 1/16	3/16	1/16
16(d)	O	$\bar{3}m$ 	96(h) 32(e)	1 3	3 1	1/16 5/16	1/16	5/16
32(e)	1(u)	$3m$ 	96(h) 96(h) 32(e) 32(e)	1 1 3 3	3 3 1 1	3/8-u/2 1/4-u/2 1/8-u/2 u/2	3/8+u/2 1/4-u/2	1/8+u/2 u/2

Beide Punktlagen sind jedoch gleichberechtigte Aufstellungsmöglichkeiten für die Kaliumatome in der Spinellstruktur des $K_2Zn(CN)_4$. Damit ergeben sich für die restlichen 32 Thalliumplätze, deren Parameter noch nicht gefunden werden konnten, die korrespondierenden Werte:

$$Tl \text{ in } 32(e) \quad x \approx 1/16 \quad \text{bzw.} \quad x \approx 5/16.$$

Leider war es wegen der sehr speziellen Näherungsparameter nicht möglich, eine direkte Entscheidung dieser beiden Modelle durch "least-squares"-Methoden zu treffen. Nachdem für jede der 96-zähligen Lagen acht verschiedene Möglichkeiten der Verrückung aus den Ideallagen bestanden, mußte der langwierige Weg über die "least-squares"-Verfeinerung der einzelnen Permutationsmöglichkeiten gewählt werden.

Konvergenz und der beste Zuverlässigkeitswert von $R = 0.2290$ wurde mit folgenden Parametern erreicht:

x	y	z	
0.1704	0.2078	0.0635	96(h)
0.0600	0.0600	0.0600	32(e)

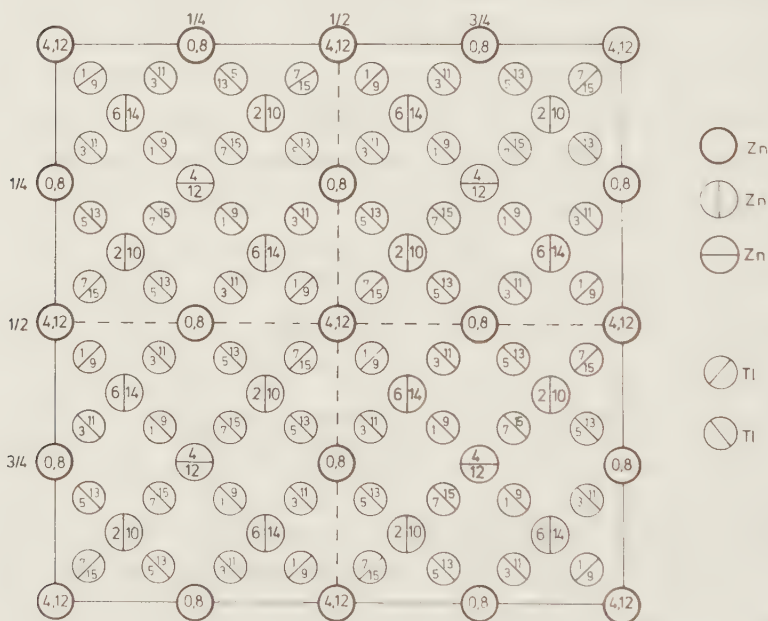
Diese Parameter entsprechen einer Besetzung der Punktlage 16(c) in der Spinellstruktur. Für die Zinkatome wäre deshalb eine Besetzung der Punktlage 8(b) in $Fd3m$ zu wählen. Nach Tabelle 21 S. 122 ergeben sich damit folgende Näherungsparameter für die Zinkatome in $F\bar{4}3c$:

Zn(1) in 8(b) - $1/4 \ 1/4 \ 1/4$

Zn(2) in 24(c) - $1/4 \ 0 \ 0$

Zn(3) in 32(e) - $\sim 3/8 \sim 3/8 \sim 3/8$

Abb. 17 zeigt eine Projektion der entstehenden Schweratomlagen bei idealen Parametern. Die Besetzung der einzelnen Punktlagen in der Raumgruppe ist durch die angegebenen Kreis-symbolik aufgeschlüsselt. Die Höhen z werden in ganzzahligen Vielfachen von $1/16$ angegeben.



In Übereinstimmung damit zeigte eine FOURIER-Synthese die entsprechenden Elektronendichten an den angenommenen Positionen.

Bei der Berechnung weiterer Verfeinerungszyklen unter Einbeziehung sämtlicher Schweratome (für den x - Parameter der Zn- Atome in 32(e) wurde der extrapolierte Wert aus der FOURIER-Synthese verwendet) stellte sich heraus, daß das Konvergenzverhalten der "least-squares"-Rechnung durch die sehr spezielle Parameterverschiebung der "xxx- Punktlagen" erheblich gestört war. Die Parameter oszillierten ohne nennenswerte Änderung z.T. aber auch unter Divergenz um einen konstanten Wert. Nach Einführung eines Dämpfungsfaktors 0.2 - 0.3 für sämtliche Orts- und Temperaturparameterbewegungen konnte dieser Effekt soweit reduziert werden, daß langsame Konvergenz eintrat. Nach 10 Iterationen war die maximale Parameteränderung kleiner als 1 % der berechneten Standardabweichung, der konventionelle R- Wert lag bei 0.1215.

10.4.3. Differenz-FOURIER-Synthese, Strukturverfeinerung

Die Umgebung der Zinkatome zeigte in FOURIER-Schnitten keine aufgelösten Elektronenmaxima, die den leichten C - und N- Atomen zugeordnet werden könnten. Selbst unter der Annahme tetraedrisch angeordneter CN- Ionen (C - N Abstand $\sim 1.15 \text{ \AA}$) und plausibler Zn - C Abstände (Zn - C $\sim 2.0 - 2.2 \text{ \AA}$) war keine definitive Unterscheidungsmöglichkeit vorhanden.

Mit den C - N- Parametern der Struktur des $K_2Zn(CN)_4$ (vgl. S. 121) wurde sodann unter Berücksichtigung der Punktlagenaufspaltung $32(e)$ in $F\bar{4}3c$ (vgl. Tabelle 21 S. 122) ein analoges Modell der Cyanidpackung für $Tl_2Zn(CN)_4$ konstruiert. Abb. 18 zeigt eine Projektion der entstehenden Cyanidlagen, wenn das Cyanidion als ganze Einheit mit dem Schwerpunkt in der idealisierten Lage $u = (u_1 + u_2)/2 \approx 3/8$ aufgefaßt wird.

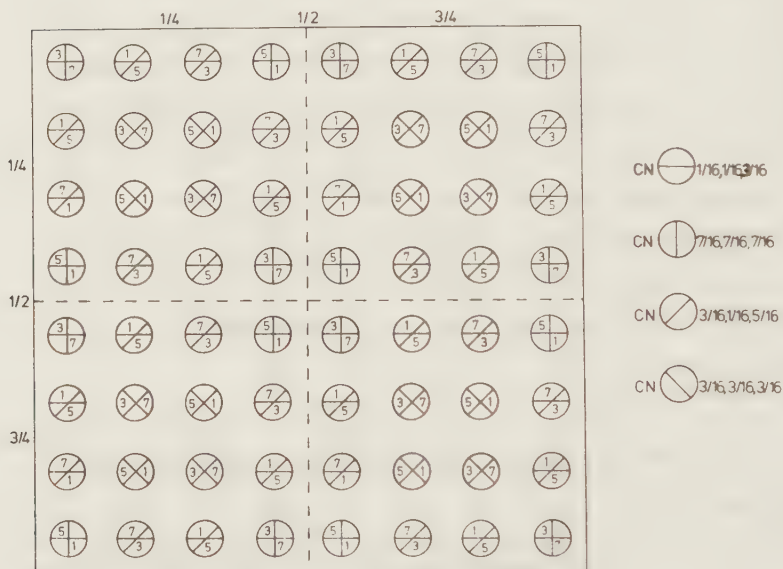


Abb. 18: Projektion der Cyanidlagen (bis $z = 1/2$) der Struktur des $Tl_2Zn(CN)_4$ längs der kubischen Achse (idealisierte Parameter). Die Höhen z sind in ganzzahligen Vielfachen von $c \cdot 1/16$ angegeben.

Die einzelnen Punktlagenbesetzungen sind der Zeichenerklärung zu entnehmen. Die Höhen z werden als ganzzahliges Vielfaches von $1/16$ angegeben. In der Projektion sind der besseren Übersicht wegen nur die Hälfte der Cyanidionen bis $z = 8/16$ enthalten, die restlichen 128 Positionen können durch Addition von $8/16$ zum jeweiligen z - Parameter gewonnen werden.

Anschließende "least-squares"-Berechnungen ohne Variation der C - N- Parameter brachten eine nur geringfügige Verbesserung des R- Wertes. Bei Freigabe der Parameter der Kohlenstoff- und Stickstoffatome wurden diese stark und regellos geändert, ohne daß Konvergenz zu beobachten war. Die Tatsache, daß jedoch keine prinzipielle R- Wert-Verschlechterung eintrat, ließ darauf schließen, daß die Ortsparameter der postulierten C - N- Lagen in grober Näherung zutreffend sein dürften.

Zur exakteren Bestimmung dieser Koordinaten wurden Differenz-FOURIER-Synthesen mit hoher Auflösung in den interessierenden Gebieten berechnet ($0.005 \cdot a$ bzw. b und c von Gitterpunkt zu Gitterpunkt). In den vorhergesagten Bereichen hoben sich isolierte, zugespitzte Maxima deutlich vom Untergrund ab, die zweifelsfrei den Kohlenstoff- bzw. Stickstoffatomen zugeordnet werden konnten.

Mit den daraus extrapolierten Koordinaten (Dreipunktsinterpolation nach BOOTH ⁹⁾) sank der R- Wert auf 0.1055. Bei den verschiedensten Versuchen, die Ortsparameter bzw. nur grob abgeschätzten isotropen Temperaturfaktoren der

leichten Elemente weiter zu verfeinern, verringerte sich der R- Wert zwar auf 0.0890, jedoch konnte niemals Konvergenz erreicht werden.

Neben der generellen Schwierigkeit Parameter leichter Elemente in Gegenwart stark streuender Schweratome festzulegen, ist dieser für die weitere Strukturverfeinerung bedauerliche Effekt größtenteils auf prinzipielle Gründe folgender Art zurückzuführen:

- a) Durch die ungünstige Zählstatistik bzw. den durch die großen Zelldimensionen bedingten hohen Untergrundanteil (bis $\bar{U} = 8^\circ$) der für die Festlegung der leichten Atome entscheidenden schwachen Reflexe werden die Fehler bei der Bestimmung der relativen F^2 - Werte annähernd so groß wie die Beiträge der leichten Atome zur Strukturamplitude.
- b) Das gestörte Konvergenzverhalten spezieller dreizähliger Punktlagen wird bei Besetzung mit leichten C- und N - Atomen drastisch verschlechtert.
- c) Die aus der verhältnismäßig geringen Zahl gemessener Reflexe resultierende hohe Standardabweichung gestattet in Verbindung mit der großen Zellabmessung keine exakte Festlegung der Parameter.
- d) Die genauere Bestimmung der Schweratomkoordinaten durch Einführung anisotroper Temperaturfaktoren (Differenz-FOURIER-Schnitte zeigten erhebliche Anisotropie der thermischen Schwingungen) war aus programmtechnischen Gründen nicht möglich.

Eine weitergehende Strukturverfeinerung erscheint deshalb aus den genannten Gründen nur durch die präzise Neuvermessung der Reflexintensitäten eines Kristalls mit erhöhter Streukraft bzw. die Umschreibung des für spezielle Probleme dieser Art sehr bedingt verwendbaren "least-squares"-Programms in eine geeignete Form erfolgversprechend zu sein.

10.5. Parameter, Atomabstände und Winkel

Die im letzten Verfeinerungszyklus erhaltenen Schweratomparameter bzw. die extrapolierten Koordinaten der C - N - Atome sind in Tabelle 22 zusammengestellt (die Standardabweichungen der C - N - Parameter sind abgeschätzte Werte aus der Dreipunktsinterpolation nach BOOTH⁹⁾).

Tabelle 22: Atomparameter der Struktur des $\text{Tl}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ mit Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x	y	z
Tl(1)	0.1679(2)	0.2068(2)	0.0617(3)
Tl(2)	0.0604(9)	0.0604(9)	0.0604(9)
Zn(1)	0.3696(12)	0.3696(12)	0.3696(12)
Zn(2)	0.25	0	0
Zn(3)	0.25	0.25	0.25
C (1)	0.195 (1)	0.055 (1)	0.027 (1)
C (2)	0.203 (2)	0.203 (2)	0.203 (2)
C (3)	0.078 (1)	0.183 (1)	0.337 (1)
C (4)	0.415 (2)	0.415 (2)	0.415 (2)
N (1)	0.175 (1)	0.093 (1)	0.050 (1)
N (2)	0.178 (2)	0.178 (2)	0.178 (2)
N (3)	0.060 (1)	0.213 (1)	0.310 (1)
N (4)	0.450 (2)	0.450 (2)	0.450 (2)

Die Tabellen 23, 24 und 25 enthalten die wichtigsten Atomabstände und Winkel der Struktur des $\text{Tl}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$.

Tabelle 23: Bindungsabstände ($\text{\AA}$) und Winkel ($^\circ$) in den $\text{Tl}(1)\text{N}_6$ - Polyedern.

Atom 1	Atom 2	Abstand	Atom 1	Atom 2	Abstand
Tl1	N11	3.14	Tl1	N31	2.79
Tl1	N12	2.87	Tl1	N32	3.00
Tl1	N21	2.95	Tl1	N33	3.09
N11 - Tl1 - N12	80.2		N12 - Tl1 - N33	86.2	
N11 - Tl1 - N21	76.3		N21 - Tl1 - N31	103.2	
N11 - Tl1 - N31	127.4		N21 - Tl1 - N32	84.9	
N11 - Tl1 - N32	153.5		N21 - Tl1 - N33	161.2	
N11 - Tl1 - N33	114.6		N31 - Tl1 - N32	74.7	
N12 - Tl1 - N21	80.6		N31 - Tl1 - N33	82.7	
N12 - Tl1 - N31	152.4		N32 - Tl1 - N33	97.4	
N12 - Tl1 - N32	78.4				

Tabelle 24: Bindungsabstände ($\text{\AA}$) und Winkel ($^\circ$) in den $\text{Tl}(2)\text{N}_6$ - Polyedern.

Atom 1	Atom 2	Abstand
Tl2	N1	2.97 3x
Tl2	N4	3.00 3x
N11 - Tl2 - N12 = N11 - Tl2 - N13 = N12 - Tl2 - N13	= 81.4	
N11 - Tl2 - N41 = N12 - Tl2 - N43 = N13 - Tl2 - N42	= 163.7	
N11 - Tl2 - N43 = N12 - Tl2 - N42 = N13 - Tl2 - N41	= 105.8	
N11 - Tl2 - N42 = N12 - Tl2 - N41 = N13 - Tl2 - N43	= 85.2	
N41 - Tl2 - N42 = N41 - Tl2 - N43 = N42 - Tl2 - N43	= 89.6	

Tabelle 25: Bindungsabstände ($\text{\AA}$) und Winkel ($^{\circ}$) in den drei verschiedenen $\text{Zn}(\text{CN})_4$ - Tetraedern.

Atom 1	Atom 2	Abstand	Winkel	
Zn1 -	C4	2.00	C4 - Zn1 - C3	103.4 4x
Zn1 -	C3	2.01 3x	C3 - Zn1 - C3	114.8 2x
C4 -	N4	1.04		
C3 -	N3	1.10		
Zn2 -	C1	2.06 4x	C1 - Zn2 - C1	96.4 2x
C1 -	N1	1.20	C1 - Zn2 - C1	116.4 4x
Zn3 -	C2	2.03 4x	C2 - Zn3 - C2	109.5 6x
C2 -	N2	1.17		

10.6. Beschreibung der Struktur

Die Struktur des $\text{Tl}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ entspricht einer verzerzten Variante des Spinelltyps im $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ mit verdoppelter Zellkantenlänge. In der deformierten kubisch-flächenzentrierten Packung der Cyanidionen werden analog zu normalen Spinellen des MgAl_2O_4 - Typs 1/8 der verfügbaren Tetraederlücken von Zinkatomen bzw. die Hälfte der Oktaederlücken von Thalliumatomen besetzt.

Die Verzerrung der Spinellstruktur kann entweder vom Einfluß der Tl^+ - Ionen in den Oktaederlücken oder vom veränderten Platzbedarf der nicht mehr kugelsymmetrischen CN - Gruppen herrühren. Für Tl^+ ist in den binären Halogeniden

die Koordinationszahl acht charakteristisch. Die Auswertung der gefundenen $Tl - CN$ - Abstände ($3.14 - 2.79 \text{ \AA}$) läßt jedoch keine Tendenz zur Erweiterung der oktaedrischen Koordination erkennen. Für zusätzliche Kationen-Anionen-Kontakte käme erst ein Stickstoffatom im Abstand von $4.18 \text{ \AA}$ in Frage, das aber zu weit entfernt ist, um in die eigentliche Koordinationssphäre mit einbezogen zu werden.

Der kovalente Bindungscharakter in den $Zn(CN)_4$ - Tetraedern (die $Zn - C$ - Abstände von $2.00 - 2.04 \text{ \AA}$ liegen nahe bei der Summe der kovalenten Radien; vgl. Abschn. 9.7. S. 106) trägt mit dazu bei, daß sich eine Verzerrung der Tetraederwinkel nur sehr begrenzt bemerkbar macht, während durch den erhöhten Platzbedarf bzw. die Polarisierung der CN - Gruppen bedingt, doch eine beträchtliche Deformation der weitgehend durch elektrostatische Ion-Ion- Wechselwirkungen geformten TlN_6 - Oktaeder resultiert.

Sehr interessant ist, daß die hohe kubische Symmetrie trotzdem erhalten bleibt. Um dies zu erreichen, müssen die Zn - Atome drei verschiedene Punktlagen unterschiedlicher Punktsymmetrie (S_4 , C_{3v} , T) besetzen.

11. Experimenteller Teil

11.1. Herstellung von LiCN

a) Darstellung aus Li und HCN

Ein Gemisch von 25 ml wasserfreiem Benzol (über Natrium destilliert) und 25 ml frisch einkondensiertem HCN (durch zweimalige Umkondensation über P_2O_5 entwässert) wurde mit 1 g (ca. 0.144 Mol) fein granuliertem Li-Metall (in Dekalin Sdp. $192^{\circ}C$ granuliert und 3 Stdn. bei 0.1 Torr getrocknet) unter heftigem Rühren zur Reaktion gebracht. Unter lebhafter Wasserstoffentwicklung begann sich ein milchig-weißer Niederschlag abzusetzen, der sich bereits nach kurzer Reaktionsdauer braun verfärbte. Ohne daß sämtliches Li-Metall verbraucht worden wäre, wurde schnell abfiltriert und bei $100^{\circ}C/0.1$ Torr getrocknet. Sämtliche Operationen wurden wegen der Reaktivität metallischen Lithiums mit Stickstoff unter Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

Auf diesem Wege konnten stets nur verunreinigte braune Salze gewonnen werden, die bei längerem Aufbewahren noch stärker nachdunkelten. Sie sind sehr hygroskopisch und an feuchter Außenluft außerordentlich rasch zersetzlich.

b) Darstellung aus Li und AgCN

Zu 11.5 g AgCN (ca. 85.9 mMol; 3 Stdn. bei $100^{\circ}C/0.1$ Torr getrocknet) und 4 g Naphtalin (ca. 31.2 mMol; reinst

subl.) wurden unter sauerstofffreiem trockenen Argon 160 ml mit Stickstoff gesättigtes THF (24 Stdn. über KOH unter Rückfluß erhitzt und destilliert, 6 Stdn. Erhitzen unter Rückfluß mit Kalium und ebensolche Behandlung mit CaH_2 -Pulver) direkt von LiAlH_4 frisch eindestilliert, hierauf 0.6 g (ca. 86.4 mMol) granuliertes Lithium zugesetzt und unter magn. Rühren 15 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach etwa 1stdg. Absitzen des fein-aufgeschlämmten Silberpulvers wurde noch heiß durch eine G3-Fritte filtriert. Aus dem Filtrat begannen beim Erkalten farblose Kristallnadeln auszufallen. Nach mehrstündigem Ausrühren (zur Vervollständigung der Fällung) wurde abfiltriert, mit 100 ml wasserfreiem Äther gewaschen und bei $80^\circ\text{C}/0.1$ Torr getrocknet. Dabei zerfielen die nadelförmigen Kristalle unter erheblichem Gewichtsverlust zu einem schneeweißen, sehr leichten Pulver. Offensichtlich handelte es sich anfänglich um LiCN-THF-Solvate unbestimmter Zusammensetzung, die im Vakuum rasch abgebaut werden.

Ausbeute: 2.65 g LiCN ber. auf AgCN 93.6%

Analyse: Ber. Li 20.97 CN 79.03

Gef. Li 20.86 CN 78.46

11.2. Darstellung von $\text{Li}_2\text{M}(\text{CN})_4$ (M=Zn, Cd, Hg)

1) $\text{Li}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$

In 658 mg LiCN (ca. 20 mMol) wurden unter trockenem sauerstofffreiem Stickstoff 200 - 220 ml THF (wie bei 11.1.

gereinigt) frisch von LiAlH_4 eindestilliert.

In der klaren Lösung wurden 587 mg $\text{Zn}(\text{CN})_2$ (ca. 5.0 mMol) aufgeschlämmt und unter heftigem Rühren 24 Std. unter Rückfluß erhitzt. Das ungelöste Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, mit 100 - 120 ml heißem THF, 50 - 70 ml trockenem Äther gewaschen und bei 0.1 Torr/100°C drei Tage getrocknet.

In gleicher Weise wurden folgende Ansätze durchgeführt:

- b) 493 mg LiCN (ca. 15.0 mMol) - 587 mg $\text{Zn}(\text{CN})_2$ (ca. 5.0 mMol)
- c) 329 mg LiCN (ca. 10.0 mMol) - 587 mg $\text{Zn}(\text{CN})_2$ (ca. 5.0 mMol)
- d) 289 mg LiCN (ca. 8.8 mMol) - 1203 mg $\text{Zn}(\text{CN})_2$ (ca. 8.8 mMol)
- e) 157 mg LiCN (ca. 4.8 mMol) - 1120 mg $\text{Zn}(\text{CN})_2$ (ca. 9.5 mMol)

Bei Ansatz b) waren die Reaktionsprodukte identisch mit Ansatz a). Bei den Ansätzen c), d) und e) enthielt das Reaktionsprodukt noch unumgesetztes $\text{Zn}(\text{CN})_2$.

- Ausbeuten:
- a) 0.8 g (87.3% d. Th.)
 - b) 0.7 g (76.4% d. Th.)
 - c) 0.9 g (98.2% d. Th.)
 - d) 0.6 g (75.1% d. Th.)
 - e) 0.2 g (71.5% d. Th.)

2) $\text{Li}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$

Analog zu $\text{Li}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ kamen bei $\text{Li}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$ (6 Std. bei 0.1 Torr/80°C getrocknet) folgende Molverhältnisse zur Reaktion:

- a) 658 mg LiCN (ca. 20.0 mMol) - 811 mg $\text{Cd}(\text{CN})_2$ (ca. 5.0 mMol)
- b) 493 mg LiCN (ca. 15.0 mMol) - 811 mg $\text{Cd}(\text{CN})_2$ (ca. 5.0 mMol)

c) 329 mg LiCN (ca.10.0mMol) - 811 mg $\text{Cd}(\text{CN})_2$ (ca.5.0mMol)

Die Reaktionsprodukte wurden bei 0.1 Torr/80°C zwei Tage getrocknet.

Ausbeuten: a) 1.0 g (86.9% d. Th.)

b) 0.9 g (78.2% d. Th.)

c) 0.9 g (78.2% d. Th.)

3) $\text{Li}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$

Im Gegensatz zu $\text{Li}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ bzw. $\text{Li}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$ konnten hier Lösungen von $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (6 Stdn. bei 0.1 Torr/60°C getrocknet) in THF verwendet werden. Die Umsetzung trat bereits durch 3-4stdg. Rühren bei Raumtemperatur ein. Die Reaktionsprodukte wurden bei 0.1 Torr/60°C getrocknet.

Ansätze:

a) 658 mg LiCN (ca.20.0mMol) - 1263 mg $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (ca.5.0mMol)
in 100 ml THF

b) 494 mg LiCN (ca.10.0 mMol) - 1263 mg $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (ca.5.0mMol)
in 100 ml THF

c) 658 mg LiCN (ca.20.0 mMol) - 2586 mg $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (ca.10.0mMol)
in 150 ml THF

Ausbeuten: a) 1.5 g (94.2% d. Th.)

b) 1.4 g (87.9% d. Th.)

c) 2.8 g (87.9% d. Th.)

11.3. Analyse der Lithiumtetracyanometallate

11.3.1. Ausführung der Analysen

Beim $\text{Li}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ bzw. $\text{Li}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$ boten sich zwei Möglichkeiten an:

- a) Lithium als Li_2SO_4 aus der Summe der Sulfate von Li_2SO_4 und ZnSO_4 bzw. CdSO_4 nach Abrauchen mit konzentrierter H_2SO_4 und Erhitzen auf 550°C (ZnSO_4) bzw. 450°C (CdSO_4). Zink bzw. Cadmium durch nachfolgende Titration mit Titriplex III- Lösung.
- b) Flammenphotometrische Einzelbestimmung des Lithiumgehalts durch Vergleich mit eingestellter Eichlösung. Einzelbestimmung des Zinks- bzw. Cadmiumgehalts durch komplexometrische Titration mit Titriplex III nach Abrauchen mit konz. H_2SO_4 .

Wegen der Flüchtigkeit von HgSO_4 wurde beim $\text{Li}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$ Quecksilber nach Ansäuern mit konz. HCl als HgS gefällt und ausgewogen.

Der Lithiumgehalt wurde flammenphotometrisch ermittelt.

11.3.2. Analysenergebnisse

Für	$\text{Li}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$	Gehalt an Zn	Gehalt an Li
	berechnet	35.6%	7.6%
	gefunden nach Methode a)	32.5%	7.8%
	gefunden nach Methode b)	32.5%	7.7%

Offensichtlich enthielten die Proben noch überschüssiges LiCN .

Für	$\text{Li}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$	Gehalt an Cd	Gehalt an Li
	berechnet	48.8%	6.0%
	gefunden nach Methode a)	48.7%	5.6%
	gefunden nach Methode b)	48.7%	5.5%

Für	$\text{Li}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$	Gehalt an Hg	Gehalt an Li
	berechnet	63.0%	4.4%
	gefunden	62.3%	4.2%

11.4. Darstellung von $\text{Tl}_2\text{M}(\text{CN})_4$ (M=Zn, Cd, Hg)

1) $\text{Tl}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$

Aus einer Lösung von 43.15 g Tl_2SO_4 (ca. 0.0865 Mol) in 350 ml H_2O wurde unter Rühren mit 34.0 g $\text{Ba}(\text{CN})_2$ (ca. 48-proz. = 0.0865 Mol) in 100 ml Wasser in der Kälte BaSO_4 gefällt. Zu der entstandenen Lösung von TlCN wurden 10.15 g $\text{Zn}(\text{CN})_2$ (ca. 0.0865 Mol) gegeben, zwei Stdn. bei 80°C gerührt, abfiltriert, eingedampft und zur Kristallisation stehengelassen. Nach zweimaligem Umkristallisieren wurden große, helle, oktaedrische Kristalle erhalten, die über Silikagel getrocknet wurden.

Ausbeute: 30.5 g (61.0% d. Th.)

2) $\text{Tl}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$

Analog zu $\text{Tl}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ wurden 14.2 g $\text{Cd}(\text{CN})_2$ (ca. 0.0865 Mol) eingesetzt.

Ausbeute: 33.2 g (61.4% d. Th.)

3) $\text{Tl}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$

Darstellung wie bei $\text{Tl}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ mit 21.9 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (ca. 0.0865 Mol).

Ausbeute: 18.0 g (29.2% d. Th.)

11.5. Analysen der Thalliumtetracyanometallate

11.5.1. Ausführung der Analysen

$\text{Tl}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ bzw. $\text{Tl}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$:

Thallium durch Ausfällen als TlJ in essigsaurer Lösung, Waschen mit 50-proz. Alkohol, Trocknung bei 110°C und Auswiegen des Niederschlages.

Zink bzw. Cadmium durch Titration mit Titriplex III-Lösung nach Abrauchen mit konz. H_2SO_4 .

$\text{Tl}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$:

Quecksilber durch Ausfällen als HgS im salzsauren Filtrat der TlJ -Fällung, Trocknung bei 110°C und Auswiegen.

Thallium durch Auswiegen als Tl_2CrO_4 .

11.5.2. Analysenergebnisse

Für	$\text{Tl}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$	Gehalt an Zn	Gehalt an Tl
	berechnet	11.3%	70.7%
	gefunden	11.3%	69.7%
Für	$\text{Tl}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$	Gehalt an Cd	Gehalt an Tl
	berechnet	18.0%	65.4%
	gefunden	18.7%	64.9%

Für	$\text{Tl}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$	Gehalt an Hg	Gehalt an Tl
	berechnet	28.1%	57.3%
	gefunden	27.5%	56.8%

11.6. Darstellung von $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ bzw. $\text{A}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$ ($\text{A}=\text{Rb}, \text{Cs}$)

1) $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$

3.62 g Cs_2SO_4 (ca. 0.020 Mol) wurden in 80 ml H_2O gelöst und aus der Lösung unter Rühren mit 8.60 g $\text{Ba}(\text{CN})_2$ (ca. 44.1-proz. = 0.020 Mol) in 70 ml H_2O in der Kälte BaSO_4 gefällt. In die entstandene TlCN -Lösung wurden 2.35 g $\text{Zn}(\text{CN})_2$ (ca. 0.020 Mol) eingeführt, nach einiger Zeit abfiltriert, mit dem Rotationsverdampfer das Volumen des Filtrats eingeeengt und zur Kristallisation stehen gelassen. Nach einigen Tagen konnten große, klare Parallelepipede erhalten werden, die dem Monohydrat der Zusammensetzung $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsprechen.

Bei der Umkristallisation aus 100 ml absolutem Äthanol unter Zugabe einiger Tropfen H_2O entstanden farblose, oktaederförmige Kristalle der kristallwasserfreien Verbindung.

Analyse: $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ gef. Cs 63.72; Zn 14.90%;

ber. Cs 61.07; Zn 15.02%;

$\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gef. Cs 63.20; Zn 14.50%;

ber. Cs 60.71; Zn 14.42%;

2) $\text{Rb}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$

Darstellung wie bei $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ mit 10.00 g Rb_2SO_4 (ca. 0.0375 Mol) in 100 ml H_2O , 16.07 g $\text{Ba}(\text{CN})_2$ (ca. 44.1-proz.

= 0.0375 Mol) und 9.42 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (ca. 0.0375 Mol).

Umkristallisation aus einem 1:1- Gemisch 80-proz.

Äthanol/Methanol.

Ausbeute: 10.9 g (61.2% d. Th.)

Analyse: gef. Hg 41.95; Rb 36.80; C 10.03%;

ber. Hg 42.17; Rb 35.95; C 10.49%;

3) $\text{Cs}_2\text{Hg}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Darstellung wie bei $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ mit 10.00 g Cs_2SO_4 (ca. 0.0277 Mol) in 100 ml H_2O , 11.86 g $\text{Ba}(\text{CN})_2$ (ca. 44.1-proz. = 0.0277 Mol) und 7.00 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (ca. 0.0277 Mol) in 100 ml H_2O . Umkristallisation aus 50-proz. Äthanol. Bei Umkristallisation aus wasserfreien Lösungsmitteln (Äthanol, Methanol) entstanden klare Blättchen, die beim Abfiltrieren sehr rasch verwitterten.

Ausbeute: 11.3 g (64.1% d. Th.)

Analyse: gef. Hg 34.10; Cs 44.30; C 8.27; H 0.44%;

ber. Hg 34.08; Cs 45.16; C 8.15; H 0.34%;

11.7. Darstellung der Tricyanometallate $\text{AM}(\text{CN})_3$ (A=Rb,Cs; M=Cd,Hg)

1) $\text{RbCd}(\text{CN})_3$

Aus einer Lösung von 2.67 g Rb_2SO_4 (ca. 0.010 Mol) in 200 ml H_2O wurde mit 4.20 g $\text{Ba}(\text{CN})_2$ (ca. 45.0-proz. = 0.010 Mol) in der Kälte BaSO_4 gefällt. Zur rascheren Abtrennung des nur schwer filtrierbaren BaSO_4 wurde abzentrifugiert, nochmals durch einen G3-Filtertiegel filtriert und die klare TlCN- Lösung (ca. 500 ml) unter

Kühlung langsam in eine Aufschlämmung von 3.28 g $\text{Cd}(\text{CN})_2$ (ca. 0.020 Mol) in 200 ml H_2O eingetropf. Nach vorsichtigem Einengen des Lösungsvolumen am Rotationsverdampfer auf etwa 100 ml kristallisierten lange feinkristalline Nadeln aus. Umkristallisation aus einem 2:1-Gemisch 75-proz. Äthanol/Methanol lieferte dünne glänzende Kristallblättchen; aus einem 1:1-Gemisch 50-proz. Methanol/Äthanol entstanden bei längerem Stehen meist dicke Kristallblättchen.

Analyse: gef. Cd 40.36; Rb 29.53%;

ber. Cd 40.83; Rb 30.97%;

2) $\text{CsCd}(\text{CN})_3$

Die Darstellung erfolgte wie beim $\text{RbCd}(\text{CN})_3$ mit 7.22 g Cs_2SO_4 (ca. 0.020 Mol) in 150 ml H_2O , 8.59 g $\text{Ba}(\text{CN})_2$ (ca. 44.1-proz. = 0.020 Mol) und 6.56 g $\text{Cd}(\text{CN})_2$ (ca. 0.040 Mol) in 200 ml H_2O . Als erste Fraktion fielen beim Auskristallisieren klare, helle Nadeln des $\text{CsCd}(\text{CN})_3$ aus. Im weiteren Verlauf des Kristallisationsprozesses konnten jedoch große farblose Würfel von teilweise verzerrter Form erhalten werden, die der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{CsCd}(\text{CN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsprachen.

Umkristallisation des Monohydrats aus 90-proz. Methanol lieferte wieder die wasserfreie Verbindung in Form schuppenartig glänzender Kristallblättchen.

Analyse: $\text{CsCd}(\text{CN})_3$ gef. Cd 34.37; Cs 40.40%;

ber. Cd 34.37; Cs 41.11%;

$\text{CsCd}(\text{CN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gef. Cd 33.37; Cs 38.70; C 10.48; H 0.70%;

ber. Cd 32.93; Cs 38.94; C 10.54; H 0.59%;

3) RbHg(CN)₃

Die Darstellung erfolgte wie beim RbCd(CN)₃ mit 2.67 g Rb₂SO₄ (ca. 0.010 Mol) in 200 ml H₂O, 4.20 g Ba(CN)₂ (ca. 45-proz. = 0.010 Mol) und 5.04 g Hg(CN)₂ (ca. 0.020 Mol) in 250 ml H₂O.

Feinkristalline Nadeln, die beim Umkristallisieren aus einem 1:1- Gemisch 80-proz. Äthanol/Methanol in zerbrechliche farblose Kristallblättchen übergingen.

Analyse: gef. Hg 55.47; Rb 23.06%;

ber. Hg 55.09; Rb 23.47%;

4) CsHg(CN)₃

Die Darstellung erfolgte wie beim RbCd(CN)₃ mit 3.62 g Cs₂SO₄ (ca. 0.010 Mol) in 100 ml H₂O, 4.20 g Ba(CN)₂ (ca. 45-proz. = 0.010 Mol) und 5.04 g Hg(CN)₂ (ca. 0.020 Mol) in 250 ml H₂O.

Umkristallisation aus 90-proz. Methanol lieferte kompakte glänzende Kristallblättchen. Nadeln wurden nicht beobachtet.

Analyse: gef. Hg 48.65; Cs 33.10%;

ber. Hg 48.74; Cs 32.28%;

11.8. Ausführung der Analysen

Der Rubidium- und Cäsiumgehalt wurde mit einem Flammenphotometer der Fa. Eppendorf Gerätebau, Netheler und Hinz GmbH, Hamburg durch Vergleich mit eingestellten Eichlösungen von RbJ und Cs₂SO₄ ermittelt.

Zink wurde nach Abbrauchen mit konz. H₂SO₄ durch Titration

mit 0.1n Titriplex III- Lösung bestimmt.

Cadmium wurde aus essigsaurer Lösung als CdS gefällt, mit wenig heißem H_2O gewaschen, bei $120^{\circ}C$ getrocknet und ausgewogen.

Quecksilber wurde als HgS in salzsaurem Medium gefüllt, mit ca. 400 - 600 ml heißem H_2O gewaschen, bei $110^{\circ}C$ getrocknet und ausgewogen.

Wasserstoff und Kohlenstoff wurden nach der Methode der Mikroelementaranalyse bestimmt.

11.9. Dichtebestimmung

Die Dichten der Verbindungen wurden mit einem Pyknometer von 3 ml Inhalt bestimmt. Als flüssige Phase diente n-Heptan ($d_{20^{\circ}O} = 0.681 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Die Bestimmungen wurden bei $19.5^{\circ}C$ ($d_{n\text{-Heptan}} = 0.6840 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) bzw. $24.5 - 25.0^{\circ}C$ ausgeführt ($d_{n\text{-Heptan}} = 0.6787 - 0.6796 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

Die Dichte der Kristalle berechnete sich nach der Gleichung:

$$\rho_{kr.} = \rho_F \frac{m_{kr.}}{m_{kr.} + (m_1 - m_2)} ;$$

ρ_F = Dichte der Eichflüssigkeit

$m_{kr.}$ = Masse der Kristalle

m_2 = Masse (Pyknometer + n-Heptan + Kristalle)

m_1 = Masse (Pyknometer + n-Heptan)

11.10. Aufnahmen der Schwingungsspektren ¹⁾

Die IR- Spektren wurden mit einem Doppelstrahl-Gitterspektrometer der Fa. Perkin-Elmer 621 an Nujoldisersionen, eingebettet zwischen KBr- Scheiben aufgenommen. Die FIR- Spektren wurden mit dem FOURIER-Spektrometer FIR-30 der Fa. Polytec aufgenommen. Die Proben wurden als Polyäthylenpreßlinge vermessen.

Die Laser-Raman-Spektren wurden an einem Raman-Spektrometer der Fa. Cary, Modell 82 angefertigt. Die Probenanregung erfolgte mit einem Kr- Ionen-Laser der Fa. Spectraphysics, Modell 164.

11.11. Röntgenographische Untersuchungen

11.11.1. Pulveraufnahmen ²⁾

Pulveraufnahmen wurden unter Verwendung der $\text{CuK}_{\alpha}^{\text{O}}$ Strahlung ($1.5418 \text{ \AA}$) am Kristalloflex 4 der Fa. Siemens aufgenommen. Für Debye-Scherrer-Aufnahmen mit einer Zylinderkamera der Fa. Siemens (Kameraradius 57.3 mm) waren die feinpulverisierten Proben bei hygroskopischen Substanzen unter Stickstoff in Lindemannröhrchen von 0.3 mm Durchmesser eingeschmolzen.

1) Für die Aufnahme der IR- und Ramanspektren danke ich Frau SIMON und Herrn Dipl. Chem. W. MORELL.

2) Für die Anfertigung der Pulveraufnahmen danke ich Herrn LUDWIG.

Guinieraufnahmen wurden mit der Guinier de Wolff II-Kamera der Fa. Nonius, Delft hergestellt. Hier waren die Proben feuchtigkeitsunempfindlicher Substanzen in dünnen Schichten auf Tesafilmfolien aufgebracht. Bei zersetzlichen Stoffen kam folgende Aufnahmetechnik zur Anwendung: Jeweils drei - vier Markröhrchen aus Lindemannglas (0.3 mm) mit gleicher Wandstärke wurden unter Stickstoff etwa 1 cm hoch gefüllt, 1/2 cm über der Füllhöhe abgeschmolzen und parallel zueinander in eines der Kamerafenster auf Tesafilm geklebt. Zur Standardisierung wurde als innerer Standard $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (p.A.Merck) benutzt, dessen Gitterkonstanten mit den Literaturwerten übereinstimmten ($a_{\text{Lit.}} = 7.8568 \text{ \AA}$; $a_{\text{gem.}} = 7.8570 \text{ \AA}$).

Alle Aufnahmen wurden mit beidseitig beschichtetem Röntgenfilm "Doneo" (Fa. Adox) hergestellt. Die Vermessung der Filme erfolgte mit dem GUINIER-Viewer der Fa. Enraf-Nonius, Delft/Holland.

Die Herstellung von Pulveraufnahmen geschah primär zur Charakterisierung und Unterscheidung der erhaltenen z.T. in Gemischen vorliegenden Verbindungen.

Die Indizierung erfolgte nach den üblichen Methoden. Zur Standardisierung, Gitterkonstantenbestimmung und -verfeinerung, Berechnung der d- Werte etc. stand das FORTRAN-Programm POWDER zur Verfügung. Die Reflexintensitäten sämtlicher GUINIER-Aufnahmen wurden photometrisch mit dem Registrierphotometer der Fa. Siemens vermessen.

In den folgenden Tabellen werden die gefundenen bzw. berechneten $\sin^2 \vartheta$ - Werte, die gemessenen d- Werte, die zugehörigen hkl- Indizes, sowie die entsprechenden Intensitäten der untersuchten Verbindungen angegeben. Zur Charakterisierung der visuell geschätzten Reflexintensitäten von Debye-Scherrer-Aufnahmen werden folgende Abkürzungen verwendet:

s.st.	=	sehr stark
st.	=	stark
m.	=	mittel
s.	=	schwach
s.s.	=	sehr schwach

a) $\underline{\text{Li}}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$

Nr.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$	$d_{\text{gem.}}$	h	k	l	Int.
1	0.01246	0.01270	6.9051	1	1	1	33
2	0.01668	0.01694	5.9694	2	0	0	25
3	0.03371	0.03387	4.1986	2	2	0	100
4	0.04626	0.04657	3.5843	3	1	1	15
5	0.05053	0.05081	3.4196	2	2	2	25
6	0.08000	0.08044	2.7255	3	3	1	33
7	0.08441	0.08468	2.6534	4	2	0	12
8	0.10142	0.10161	2.4207	4	2	2	8
9	0.11441	0.11431	2.2791	5	1	1	8
10	0.11441	0.11431	2.2791	3	3	3	
11	0.13552	0.13548	2.0941	4	4	0	12
12	0.14768	0.14818	2.0060	5	3	1	< 15
13	0.15204	0.15242	1.9770	6	0	0	< 5
14	0.15204	0.15242	1.9770	4	4	2	
15	0.16869	0.16935	1.8770	6	2	0	< 5
16	0.18196	0.18205	1.8072	5	3	3	< 5
17	0.18602	0.18629	1.7874	6	2	2	< 5
18	0.21536	0.21592	1.6612	7	1	1	< 5
19	0.21536	0.21592	1.6612	5	5	1	
20	0.23652	0.23709	1.5851	6	4	2	< 5
21	0.25000	0.24979	1.5418	7	3	1	< 5
22	0.25000	0.24979	1.5418	5	5	3	

b) $\text{Li}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$

Nr.	$\sin^2 \psi_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \psi_{\text{ber.}}$	$d_{\text{gem.}}$	h	k	l	Int.
1	0.01575	0.01627	6.1423	1	1	0	90
2	0.02684	0.02725	4.7051	1	1	1	85
3	0.03166	0.03253	4.3323	2	0	0	100
4	0.05099	0.05207	3.4141	1	0	2	35
5	0.05099	0.05165	3.4141	2	1	1	
6	0.05910	0.06021	3.1710	1	1	2	70
7	0.08038	0.08133	2.7191	3	1	0	30
8	0.09223	0.09231	2.5384	3	1	1	30
9	0.10880	0.10900	2.3371	2	2	2	20
10	0.12437	0.12527	2.1860	3	1	2	15
11	0.12831	0.13013	2.1521	4	0	0	20
12	0.14094	0.14111	2.0535	4	0	1	20
13	0.15684	0.15738	1.9466	3	3	1	20

c) $\text{Li}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$

Nr.	$\sin^2 \psi_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \psi_{\text{ber.}}$	$d_{\text{gem.}}$	h	k	l	Int.
1	0.01615	0.01646	6.0670	1	1	0	95
2	0.02701	0.02744	4.6903	1	1	1	100
3	0.03246	0.03291	4.2786	2	0	0	70
4	0.05160	0.05212	3.3936	2	1	1	20
5	0.05160	0.05214	3.3936	1	0	2	
6	0.05984	0.06037	3.1513	1	1	2	90
7	0.06543	0.06583	3.0139	2	2	0	10
8	0.07644	0.07681	2.7883	2	2	1	< 5
9	0.07644	0.07683	2.7883	2	0	2	
10	0.08171	0.08229	2.6968	3	1	0	30

Nr.	$\sin^2 \psi_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \psi_{\text{ber.}}$	$d_{\text{gem.}}$	h	k	l	Int.
11	0.09274	0.09327	2.5314	3	1	1	40
12	0.10924	0.10974	2.3324	2	2	2	20
13	0.12575	0.12620	2.1739	3	1	2	20
14	0.13136	0.13166	2.1270	4	0	0	10
15	0.13136	0.13172	2.1270	2	0	3	
16	0.14215	0.14264	2.0447	4	0	1	20
17	0.15862	0.15910	1.9356	3	3	1	30

d) $\text{Rb}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$

Nr.	$\sin^2 \psi_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \psi_{\text{ber.}}$	$d_{\text{gem.}}$	h	k	l	Int.
1	0.01027	0.00998	7.6070	0	0	2	15
2	0.01090	0.01071	7.3839	2	0	0	25
3	0.02755	0.02723	4.6445	$\overline{1}$	1	3	90
4	0.02755	0.02733	4.6445	2	0	2	
5	0.02884	0.02834	4.5394	$\overline{0}$	2	0	75
6	0.02884	0.02868	4.5394	$\overline{3}$	1	1	
7	0.03150	0.03117	4.3435	$\overline{3}$	1	0	10
8	0.03150	0.03119	4.3435	$\overline{3}$	1	2	
9	0.03764	0.03734	3.9735	$\overline{2}$	0	4	90
10	0.03764	0.03720	3.9735	1	1	3	
11	0.03937	0.03904	3.8852	2	2	0	100
12	0.04314	0.04238	3.7116	$\overline{2}$	2	2	100
13	0.04314	0.04283	3.7116	4	0	0	
14	0.05173	0.05116	3.3894	$\overline{3}$	1	4	30
15	0.05173	0.05112	3.3894	3	1	2	
16	0.05661	0.05617	3.2400	$\overline{4}$	0	4	<10
17	0.06459	0.06391	3.0333	2	0	4	10

e) $\text{Cs}_2\text{Zn(CN)}_4$

Nr.	$\sin^2 \psi_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \psi_{\text{ber.}}$	$d_{\text{gem.}}$	h	k	l	Int.
1	0.01020	0.01023	7.6337	1	1	0	< 10
2	0.01263	0.01281	6.8593	2	0	0	35
3	0.01553	0.01570	6.1853	$\bar{1}$	1	1	< 10
4	0.02286	0.02298	5.0988	1	1	1	15
5	0.02799	0.02810	4.6082	0	2	0	45
6	0.03395	0.03404	4.1838	$\bar{3}$	1	1	60
7	0.03465	0.03471	4.1416	$\bar{2}$	0	2	35
8	0.03564	0.03584	4.0835	3	1	0	45
9	0.03642	0.03647	4.0397	0	0	2	65
10	0.03717	0.03722	3.9986	0	2	1	65
11	0.04232	0.04274	3.7472	$\bar{2}$	2	1	< 10
12	0.05041	0.05047	3.4334	$\bar{3}$	1	2	75
13	0.05176	0.05123	3.3885	4	0	0	< 10
14	0.05398	0.05398	3.3179	1	1	2	20
15	0.05577	0.05588	3.2643	3	1	1	100
16	0.05722	0.05731	3.2227	2	2	1	25
17	0.05869	0.05857	3.1822	$\bar{4}$	0	2	< 10
18	0.06271	0.06281	3.0786	$\bar{2}$	2	2	35
19	0.06448	0.06457	3.0358	0	2	2	75
20	0.06628	0.06642	2.9943	1	3	0	25
21	0.07783	0.07799	2.7632	$\bar{5}$	1	1	25
22	0.08495	0.08513	2.6465	$\bar{3}$	1	3	60
23	0.08675	0.08714	2.6174	$\bar{5}$	1	2	20
24	0.09189	0.09204	2.5431	3	3	0	95
25	0.09385	0.09416	2.5164	3	1	2	15

Nr.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$	$d_{\text{gem.}}$	h	k	l	Int.
26	0.10125	0.10112	2.4227	$\bar{2}$	2	3	10
27	0.10303	0.10320	2.4017	1	1	3	15
28	0.10303	0.10301	2.4017	4	2	1	
29	0.10664	0.10666	2.3606	3	3	2	60
30	0.10811	0.10805	2.3446	$\bar{6}$	0	2	35
31	0.11008	0.11015	2.3235	0	2	3	40
32	0.11008	0.11017	2.3235	1	3	2	
33	0.11223	0.11208	2.3011	3	3	1	10
34	0.11223	0.11239	2.3011	0	4	0	
35	0.11496	0.11528	2.2736	6	0	0	40

f) $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$

Nr.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$	$d_{\text{gem.}}$	h	k	l	Int.
1	0.00896	0.00907	8.1463	1	0	0	10
2	0.01003	0.01014	7.6959	0	1	1	20
3	0.01450	0.01456	6.4028	$\bar{1}$	1	1	< 10
4	0.01744	0.01750	5.8376	0	2	1	30
5	0.02188	0.02192	5.2115	$\bar{1}$	2	1	< 10
6	0.02378	0.02385	4.9990	1	1	1	50
7	0.03102	0.03115	4.3767	1	3	0	100
8	0.03102	0.03121	4.3767	1	2	1	
9	0.03286	0.03297	4.2524	$\bar{1}$	1	2	100
10	0.03399	0.03419	4.1811	$\bar{1}$	3	1	60
11	0.03628	0.03627	4.0475	2	0	0	70
12	0.03700	0.03712	4.0078	$\bar{2}$	1	1	70
13	0.03917	0.03926	3.8951	0	4	0	40
14	0.04047	0.04056	3.8322	0	2	2	10

Nr.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$	$d_{\text{gem.}}$	h	k	l	Int.
15	0.04340	0.04348	3.7003	1	3	1	55
16	0.04444	0.04448	3.6568	$\bar{2}$	2	1	50
17	0.04692	0.04695	3.5590	0	4	1	20
18	0.04833	0.04833	3.5066	$\frac{1}{2}$	4	0	20
19	0.04833	0.04843	3.5066	$\frac{1}{2}$	0	2	
20	0.04918	0.04910	3.4760	1	0	2	< 10
21	0.05145	0.05155	3.3987	1	1	2	90
22	0.05256	0.05260	3.3626	$\bar{1}$	3	2	70
23	0.05576	0.05570	3.2647	2	1	1	30
24	0.05816	0.05825	3.1967	$\bar{2}$	2	2	30
25	0.05872	0.05891	3.1812	1	2	2	60
26	0.06278	0.06306	3.0766	2	2	1	< 10

g) Debyeogramm von $\text{Cs}_2\text{Hg}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Nr.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$	$d_{\text{gem.}}$	h	k	l	Int.
1	0.01030	0.00995	7.5959	1	1	0	st.
2	0.01276	0.01246	6.8245	$\bar{1}$	1	1	s.
3	0.02210	0.02186	5.1856	0	2	0	st.
4	0.02795	0.02788	4.6111	$\bar{1}$	1	2	s.st.
5	0.02795	0.02799	4.6111	$\frac{1}{2}$	0	2	
6	0.03856	0.03838	3.9258	$\bar{2}$	2	1	s.st.
7	0.04250	0.04365	3.7394	1	1	2	s.st.
8	0.04607	0.04585	3.5916	3	1	0	s./m.
9	0.05393	0.05367	3.3196	1	3	0	s.
10	0.05393	0.05414	3.3196	2	2	1	
11	0.05914	0.05953	3.1610	2	0	2	st.
12	0.06402	0.06406	3.0468	1	3	1	st.

Nr.	$\sin^2 \psi_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \psi_{\text{ber.}}$	$d_{\text{gem.}}$	h	k	l	Int.
13	0.07186	0.07179	2.8758	4	0	0	s./m.
14	0.07186	0.07160	2.8758	$\bar{1}$	3	2	
15	0.08165	0.08139	2.6978	2	2	2	s.st.
16	0.08695	0.08737	2.6143	1	3	2	
17	0.09170	0.09173	2.5457	$\bar{3}$	3	2	s.
18	0.09620	0.09531	2.4855	3	1	2	st.
19	0.11491	0.11543	2.2742	$\bar{2}$	4	2	m.
20	0.11950	0.11972	2.2300	2	4	1	s.

h) $\text{Tl}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$

Nr.	$\sin^2 \psi_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \psi_{\text{ber.}}$	$d_{\text{gem.}}$	h	k	l	Int.
1	0.01114	0.01143	7.3035	2	2	2	85
2	0.02255	0.02287	5.1334	2	2	4	< 5
3	0.03017	0.03049	4.4386	4	4	0	< 10
4	0.03297	0.03335	4.2458	3	1	5	30
5	0.04171	0.04192	3.7745	2	2	6	80
6	0.04557	0.04573	3.6112	4	4	4	80
7	0.05606	0.05621	3.2559	3	1	7	80
8	0.06057	0.06097	3.1322	8	0	0	90
9	0.06460	0.06478	3.0331	8	2	0	10
10	0.06460	0.06478	3.0331	6	4	4	
11	0.06850	0.06860	2.9454	8	2	2	20
12	0.06850	0.06860	2.9454	6	6	0	
13	0.07125	0.07145	2.8880	7	5	1	90
14	0.07246	0.07241	2.8638	6	6	2	
15	0.07891	0.07908	2.7444	3	7	5	25
16	0.08649	0.08670	2.6213	1	3	9	60
17	0.09123	0.09146	2.5523	8	4	4	25

Nr.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$	$d_{\text{gem.}}$	h	k	l	Int.
18	0.09504	0.09527	2.5006	10	0	0	10
19	0.09504	0.09527	2.5006	8	6	0	
20	0.09877	0.09908	2.4530	8	6	2	30
21	0.09877	0.09908	2.4530	10	2	0	
22	0.10167	0.10194	2.4177	9	5	1	90
23	0.10277	0.10289	2.4047	6	6	6	
24	0.10277	0.10289	2.4047	10	2	2	
25	0.12178	0.12195	2.2091	8	8	0	100
26	0.12486	0.12481	2.1816	9	7	1	40
27	0.12486	0.12481	2.1816	11	3	1	
28	0.13190	0.13243	2.1226	9	7	3	80
29	0.13989	0.14005	2.0611	11	5	1	50
30	0.14464	0.14481	2.0270	12	2	2	30
31	0.14464	0.14481	2.0270	10	6	4	
32	0.14758	0.14767	2.0067	11	5	3	45
33	0.14758	0.14767	2.0067	9	7	5	
34	0.15218	0.15243	1.9761	12	4	0	20
35	0.15590	0.15625	1.9524	8	8	6	< 10
36	0.15590	0.15625	1.9524	12	4	2	
37	0.15590	0.15625	1.9524	10	8	0	
38	0.16361	0.16387	1.9059	10	6	6	30
39	0.16733	0.16768	1.8845	12	4	4	40
40	0.17029	0.17054	1.8681	11	7	3	40

i) $\text{Tl}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$

Nr.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$	$d_{\text{gem.}}$	h	k	l	Int.
1	0.01088	0.01106	7.3922	2	2	2	95
2	0.02202	0.02212	5.1949	2	2	4	20
3	0.02935	0.02950	4.4996	4	4	0	65
4	0.03216	0.03226	4.2987	3	1	5	70

Nr.	$\sin^2 \psi_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \psi_{\text{ber.}}$	$d_{\text{gem.}}$	h	k	l	Int.
5	0.04056	0.04056	3.8280	2	2	6	90
6	0.04422	0.04424	3.6660	4	4	4	90
7	0.05433	0.05438	3.3073	3	1	7	100
8	0.05885	0.05899	3.1779	8	0	0	85
9	0.06266	0.06268	3.0798	8	2	0	20
10	0.06266	0.06268	3.0798	6	4	4	
11	0.06627	0.06637	2.9945	8	2	2	20
12	0.06627	0.06637	2.9945	6	6	0	
13	0.06897	0.06913	2.9353	7	5	1	95
14	0.06897	0.07005	2.9353	6	6	2	
15	0.07644	0.07650	2.7883	3	7	5	30
16	0.08382	0.08388	2.6627	1	3	9	80
17	0.08833	0.08849	2.5938	4	4	9	85
18	0.09195	0.09217	2.5423	8	6	0	20
19	0.09195	0.09217	2.5423	10	0	0	
20	0.09574	0.09586	2.4915	8	6	2	40
21	0.09574	0.09586	2.4915	10	2	0	
22	0.09938	0.09955	2.4453	10	2	2	100
23	0.09938	0.09955	2.4453	6	6	6	
24	0.11787	0.11798	2.2455	8	8	0	100
25	0.12071	0.12075	2.2189	9	7	1	35
26	0.12071	0.12075	2.2189	11	3	1	
27	0.12805	0.12812	2.1543	9	7	3	80
28	0.13534	0.13550	2.0955	11	5	1	70

j) $\text{Tl}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$

Nr.	$\sin^2 \psi_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \psi_{\text{ber.}}$	$d_{\text{gem.}}$	h	k	l	Int.
1	0.01141	0.01120	7.2157	2	2	2	15
2	0.01886	0.01867	5.6130	4	2	0	< 5

Nr.	$\sin^2 \psi_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \psi_{\text{ber.}}$	$d_{\text{gem.}}$	h	k	l	Int.
3	0.02260	0.02240	5.1275	2	2	4	10
4	0.03006	0.02987	4.4465	4	4	0	75
5	0.03268	0.03267	4.2644	3	1	5	70
6	0.04120	0.04107	3.7980	2	2	6	100
7	0.04482	0.04480	3.6412	4	4	4	65
8	0.05516	0.05507	3.2825	7	3	1	65
9	0.05942	0.05973	3.1624	8	0	0	20
10	0.06356	0.06347	3.0579	6	4	4	15
11	0.06725	0.06720	2.9727	8	2	2	15
12	0.06725	0.06720	2.9727	6	6	0	
13	0.07015	0.07000	2.9107	7	5	1	40
14	0.07015	0.07093	2.9107	6	6	2	
15	0.07755	0.07747	2.7683	3	5	7	10
16	0.08222	0.08213	2.6885	6	6	4	< 5
17	0.08499	0.08493	2.6443	9	3	1	40
18	0.08975	0.08960	2.5732	8	4	4	65
19	0.09333	0.09333	2.5234	10	0	0	20
20	0.09333	0.09333	2.5234	8	6	0	
21	0.09712	0.09707	2.4737	8	6	2	20
22	0.09712	0.09707	2.2737	10	2	0	
23	0.10070	0.10080	2.4293	6	6	6	65
24	0.10070	0.10080	2.4293	10	2	2	
25	0.10820	0.10826	2.3436	8	6	4	< 5
26	0.10820	0.10826	2.3436	10	4	0	
27	0.11214	0.11200	2.3020	10	4	2	< 5
28	0.11977	0.11946	2.2275	8	8	0	60
29	0.12250	0.12226	2.2026	9	7	1	20
30	0.12250	0.12226	2.2026	11	3	1	
31	0.12370	0.12320	2.1919	10	4	4	10
32	0.12370	0.12320	2.1919	8	8	2	

Nr.	$\sin^2 \psi_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \psi_{\text{ber.}}$	$d_{\text{gem.}}$	h	k	l	Int.
33	0.12715	0.12693	2.1620	8	6	6	10
34	0.12715	0.12693	2.1620	10	6	0	
35	0.12994	0.13066	2.1386	10	6	2	30
36	0.13476	0.13440	2.1000	12	0	0	< 5
37	0.13476	0.13440	2.1000	8	8	4	
38	0.13744	0.13813	2.0794	12	2	0	20
39	0.14226	0.14186	2.0439	12	2	2	< 5
40	0.14226	0.14186	2.0439	10	6	4	
41	0.14501	0.14466	2.0244	11	5	3	15
42	0.14501	0.14466	2.0244	9	7	5	
43	0.14963	0.14933	1.9929	12	4	0	35
44	0.16453	0.16426	1.9005	12	4	4	20
45	0.16788	0.16800	1.8815	10	8	4	< 5
46	0.16788	0.16800	1.8815	12	6	0	
47	0.17204	0.17173	1.8586	12	6	2	15
48	0.18284	0.18293	1.8029	14	0	0	10
49	0.18284	0.18293	1.8029	12	6	4	
50	0.19049	0.19040	1.7663	14	2	2	10
51	0.19049	0.19040	1.7663	10	10	2	
52	0.20909	0.20906	1.6859	12	8	4	10
53	0.21270	0.21280	1.6715	14	4	4	15
54	0.21270	0.21280	1.6715	10	8	8	
55	0.22033	0.22026	1.6423	14	6	2	20
56	0.22033	0.22026	1.6423	10	10	6	

k) RbCd(CN)₃

Nr.	$\sin^2 \psi_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \psi_{\text{ber.}}$	$d_{\text{gem.}}$	h	k	l	Int.
1	0.00840	0.00836	8.4121	0	0	2	53
2	0.02664	0.02673	4.7230	1	0	0	25
3	0.03131	0.03121	4.3570	0	2	0	13

Nr.	$\sin^2 \psi_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \psi_{\text{ber.}}$	$d_{\text{gem.}}$	h	k	l	Int.
4	0.03343	0.03330	4.2165	0	2	1	58
5	0.03343	0.03345	4.2165	0	0	4	
6	0.03481	0.03453	4.1316	1	1	0	58
7	0.03481	0.03509	4.1316	1	0	2	
8	0.03655	0.03662	4.0322	1	1	1	78
9	0.03966	0.03957	3.8708	0	2	2	75
10	0.04277	0.04289	3.7274	1	1	2	42
11	0.05334	0.05335	3.3378	1	1	3	96
12	0.05787	0.05794	3.2046	1	2	0	100
13	0.06000	0.06003	3.1472	1	2	1	58
14	0.06621	0.06630	2.9959	1	2	2	50
15	0.06800	0.06798	2.9563	1	1	4	92
16	0.07539	0.07527	2.8076	0	0	6	13
17	0.07678	0.07675	2.7822	1	2	3	13
18	0.08688	0.08680	2.6153	1	1	5	38
19	0.09140	0.09139	2.5500	1	2	4	67
20	0.09709	0.09695	2.4741	1	3	0	17
21	0.09916	0.09904	2.4481	1	3	1	25
22	0.10204	0.10200	2.4134	1	0	6	13
23	0.10468	0.10531	2.3827	1	3	2	96
24	0.10682	0.10648	2.3587	0	2	6	63
25	0.10682	0.10691	2.3587	2	0	0	
26	0.11016	0.10980	2.3227	1	1	6	17
27	0.11016	0.11021	2.3227	1	2	5	
28	0.11598	0.11527	2.2636	2	0	2	75
29	0.12265	0.12307	2.2013	2	1	2	38
30	0.12477	0.12483	2.1825	0	4	0	38
31	0.12720	0.12692	2.1615	0	4	1	38

1) CsCd(CN)₃

Nr.	$\sin^2 \psi_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \psi_{\text{ber.}}$	$d_{\text{gem.}}$	h	k	l	Int.
1	0.03167	0.03151	4.3319	1	2	0	65
2	0.03167	0.03190	4.3319	4	0	0	
3	0.03330	0.03279	4.2245	0	1	1	60
4	0.03330	0.03339	4.2245	2	0	1	
5	0.03478	0.03478	4.1336	1	1	1	50
6	0.03757	0.03749	3.9772	2	2	0	90
7	0.04066	0.04077	3.8231	2	1	1	35
8	0.05064	0.05073	3.4257	3	1	1	100
9	0.05477	0.05493	3.2940	0	2	1	100
10	0.05706	0.05692	3.2272	1	2	1	20
11	0.06151	0.06142	3.1083	4	2	0	< 10
12	0.06465	0.06469	3.0319	4	1	1	70
13	0.07160	0.07178	2.8810	6	0	0	< 10
14	0.08254	0.08264	2.6833	5	1	1	30
15	0.08673	0.08683	2.6177	4	2	1	40
16	0.09165	0.09182	2.5464	0	3	1	15
17	0.09371	0.09381	2.5183	1	3	1	30
18	0.09705	0.09719	2.4746	6	0	1	30
19	0.09952	0.09979	2.4437	2	3	1	80
20	0.10118	0.10129	2.4235	6	2	0	50

m) CsCd(CN)₃ · H₂O

Nr.	$\sin^2 \psi_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \psi_{\text{ber.}}$	$d_{\text{gem.}}$	h	k	l	Int.
1	0.01335	0.01319	6.6720	2	0	0	< 5
2	0.01523	0.01479	6.2467	0	2	0	< 5

Nr.	$\sin^2 \psi_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \psi_{\text{ber.}}$	$d_{\text{gem.}}$	h	k	l	Int.
3	0.01894	0.01863	5.6015	2	1	1	20
4	0.01981	0.01983	5.4772	1	2	1	15
5	0.01981	0.02017	5.4772	2	0	2	
6	0.02224	0.02176	5.1693	0	2	2	25
7	0.02849	0.02798	4.5672	2	2	0	15
8	0.03402	0.03338	4.1796	3	1	0	65
9	0.03402	0.03379	4.1796	1	2	3	
10	0.03562	0.03496	4.0846	2	2	2	90
11	0.03562	0.03501	4.0846	0	3	1	
12	0.03730	0.03657	3.9916	1	3	0	100
13	0.03907	0.04036	3.9001	3	1	2	40
14	0.04155	0.04110	3.7819	2	0	4	< 5
15	0.04361	0.04355	3.6915	1	3	2	15
16	0.04828	0.04821	3.5084	2	3	1	20
17	0.05334	0.05277	3.3379	4	0	0	20
18	0.05783	0.05821	3.2057	4	1	1	55
19	0.06079	0.06050	3.1267	2	1	5	95

n) RbHg(CN)₃

Nr.	$\sin^2 \psi_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \psi_{\text{ber.}}$	$d_{\text{gem.}}$	h	k	l	Int.
1	0.00902	0.00907	8.1174	0	2	0	84
2	0.01540	0.01538	6.2126	0	2	1	7
3	0.02528	0.02522	4.8481	0	0	2	55
4	0.03161	0.03172	4.3360	2	0	0	42
5	0.03314	0.03315	4.2347	1	0	2	36
6	0.03433	0.03430	4.1609	0	2	2	65
7	0.03531	0.03542	4.1027	1	1	2	68

Nr.	$\sin^2 \psi_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \psi_{\text{ber.}}$	$d_{\text{gem.}}$	h	k	l	Int.
8	0.03624	0.03630	4.0497	0	4	0	68
9	0.04064	0.04080	3.8241	2	2	0	78
10	0.04220	0.04223	3.7526	1	2	2	58
11	0.04710	0.04710	3.5520	2	2	1	7
12	0.05210	0.05214	3.3773	2	3	0	13
13	0.05359	0.05357	3.3302	1	3	2	90
14	0.05702	0.05695	3.2284	2	0	2	100
15	0.06138	0.06152	3.1116	0	4	2	19
16	0.06587	0.06602	3.0036	2	2	2	90
17	0.06774	0.06802	2.9620	2	4	0	16
18	0.06932	0.06945	2.9281	1	4	2	35
19	0.07087	0.07095	2.8959	1	5	1	7
20	0.07374	0.07433	2.8388	2	4	1	10
21	0.07727	0.07736	2.7732	2	3	2	7
22	0.08136	0.08167	2.7027	0	6	0	29
23	0.08961	0.08987	2.5753	1	5	2	55
24	0.09306	0.09324	2.5271	2	4	2	100
25	0.09636	0.09660	2.4834	3	0	2	32
26	0.09853	0.09887	2.4560	3	1	2	45
27	0.10546	0.10568	2.3739	3	2	2	16
28	0.10675	0.10689	2.3595	0	6	2	39
29	0.10885	0.10882	2.3365	1	0	4	20
30	0.10885	0.10996	2.3365	0	2	4	
31	0.11133	0.11109	2.3104	1	1	4	94
32	0.11348	0.11339	2.2884	2	6	0	71
33	0.11512	0.11482	2.2720	1	6	2	13
34	0.11728	0.11702	2.2511	3	3	2	35

Nr.	$\sin^2 \psi_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \psi_{\text{ber.}}$	$d_{\text{gem.}}$	h	k	l	Int.
35	0.12687	0.12690	2.1643	4	0	0	42
36	0.12961	0.12924	2.1413	1	3	4	84
37	0.13594	0.13597	2.0909	4	2	0	10

o) CsHg(CN)₃

Nr.	$\sin^2 \psi_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \psi_{\text{ber.}}$	$d_{\text{gem.}}$	h	k	l	Int.
1	0.00837	0.00834	8.4274	0	2	0	30
2	0.01436	0.01432	6.4325	0	2	1	< 10
3	0.02407	0.02392	4.9693	0	0	2	10
4	0.03047	0.03039	4.4161	2	0	0	10
5	0.03156	0.03152	4.3396	1	0	2	35
6	0.03238	0.03226	4.2841	0	2	2	63
7	0.03362	0.03360	4.2044	1	1	2	85
8	0.03362	0.03337	4.2044	0	4	0	
9	0.03874	0.03874	3.9169	2	2	0	100
10	0.03999	0.03986	3.8549	1	2	2	35
11	0.04481	0.04472	3.6417	2	2	1	< 10
12	0.04929	0.04917	3.4724	2	3	0	< 10
13	0.05047	0.05029	3.4316	1	3	2	65
14	0.05452	0.05431	3.3017	2	0	2	65
15	0.06291	0.06266	3.0734	2	2	2	15
16	0.06515	0.06489	3.0202	1	4	2	20
17	0.06983	0.06974	2.9174	2	4	1	< 10
18	0.07514	0.07508	2.8123	0	6	0	< 10
19	0.08112	0.08106	2.7067	0	6	1	< 10
20	0.08383	0.08366	2.6626	1	5	2	15

Nr.	$\sin^2 \psi_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \psi_{\text{ber.}}$	$d_{\text{gem.}}$	h	k	l	Int.
21	0.08780	0.08768	2.6017	2	4	2	40
22	0.09239	0.09231	2.5362	3	0	2	20
23	0.09455	0.09439	2.5070	3	1	2	10
24	0.09910	0.09900	2.4489	0	6	2	15
25	0.10059	0.10065	2.4306	3	2	2	< 10
26	0.10347	0.10327	2.3966	1	0	4	10
27	0.10542	0.10536	2.3743	1	1	4	50
28	0.10542	0.10548	2.3743	2	6	0	
29	0.11102	0.11108	2.3137	3	3	2	25
30	0.11158	0.11146	2.3079	2	6	1	25
31	0.11158	0.11162	2.3079	1	2	4	
32	0.12213	0.12158	2.2059	4	0	0	35
33	0.12213	0.12204	2.2059	1	3	4	
34	0.12608	0.12568	2.1710	3	4	2	10
35	0.12956	0.12940	2.1417	2	6	2	< 10
36	0.12956	0.12992	2.1417	4	2	0	
37	0.13361	0.13348	2.1090	0	8	0	15

p) RbHg(CN)₂J

Nr.	$\sin^2 \psi_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \psi_{\text{ber.}}$	$d_{\text{gem.}}$	h	k	l	Int.
1	0.00847	0.00839	8.3788	0	2	0	75
2	0.01486	0.01478	6.3229	1	2	0	20
3	0.03096	0.03093	4.3809	0	1	1	22
4	0.03429	0.03395	4.1632	2	2	0	65
5	0.03744	0.03732	3.9840	1	1	1	5
6	0.04084	0.03995	3.8147	1	4	0	13
7	0.05496	0.05410	3.2965	1	3	1	65

Nr.	$\sin^2 \psi_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \psi_{\text{ber.}}$	$d_{\text{gem.}}$	h	k	l	Int.
8	0.05652	0.05649	3.2427	2	1	1	100
9	0.06591	0.06590	3.0028	3	2	0	15
10	0.07370	0.07327	2.8397	2	3	1	85
11	0.08262	0.08190	2.6819	1	6	0	20
12	0.08825	0.08844	2.5950	3	1	1	13
13	0.10177	0.10107	2.4165	2	6	0	50
14	0.10297	0.10224	2.4024	4	0	0	30
15	0.10539	0.10522	2.3746	3	3	1	30
16	0.10806	0.10683	2.3452	2	5	1	20
17	0.11055	0.11063	2.3186	4	2	0	20
18	0.11529	0.11533	2.2704	0	0	2	35
19	0.12391	0.12372	2.1900	0	2	2	13
20	0.13050	0.13011	2.1340	1	2	2	5
21	0.13418	0.13424	2.1045	0	8	0	15
22	0.13626	0.13580	2.0884	4	4	0	25
23	0.14050	0.14063	2.0566	1	8	0	13
24	0.14952	0.14889	1.9936	0	4	2	30
25	0.14952	0.14928	1.9936	2	2	2	
26	0.15979	0.15980	1.9285	2	8	0	5

qu) CsHg(CN)₂J

Nr.	$\sin^2 \psi_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \psi_{\text{ber.}}$	$d_{\text{gem.}}$	h	k	l	Int.
1	0.00798	0.00791	8.6316	0	2	0	40
2	0.01396	0.01406	6.5251	1	2	0	10
3	0.02951	0.02963	6.4874	0	1	1	15
4	0.03190	0.03165	4.3164	0	4	0	45

Nr.	$\sin^2 \psi_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \psi_{\text{ber.}}$	$d_{\text{gem.}}$	h	k	l	Int.
5	0.03254	0.03251	4.2737	2	2	0	40
6	0.03581	0.03578	4.0738	1	1	1	15
7	0.03783	0.03780	3.9637	1	4	0	< 5
8	0.05164	0.05160	3.3924	1	3	1	50
9	0.05428	0.05423	3.3090	2	1	1	100
10	0.06324	0.06326	3.0655	3	2	0	5
11	0.07017	0.07005	2.9102	2	3	1	50
12	0.07739	0.07710	2.7712	0	5	1	15
13	0.08516	0.08497	2.6417	3	1	1	10
14	0.09588	0.09581	2.4896	2	6	0	15
15	0.09844	0.09839	2.4571	4	0	0	25
16	0.10123	0.10080	2.4230	3	3	1	20
17	0.10617	0.10630	2.3659	4	2	0	5
18	0.11071	0.11060	2.3168	0	0	2	20
19	0.11868	0.11851	2.2378	0	2	2	< 5
20	0.12454	0.12466	2.1845	1	2	2	5
21	0.12454	0.12458	2.1845	0	7	1	
22	0.12659	0.12660	2.1667	0	8	0	5
23	0.12659	0.12656	2.1667	3	6	0	
24	0.13029	0.13004	2.1357	4	4	0	20
25	0.14270	0.14225	2.0407	0	4	2	15
26	0.14270	0.14311	2.0407	2	2	2	
27	0.14916	0.14918	1.9961	2	7	1	10
28	0.17990	0.17992	1.8175	3	7	1	5
29	0.18803	0.18796	1.7778	1	6	2	5

r) Debyeogramm von LiCN aus Li und AgCN

Nr.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$	$d_{\text{gem.}}$	h	k	l	Int.
1	0.01130	0.01138	7.2546	1	0	1	s.s.
2	0.01975	0.01941	5.4914	0	0	2	s.s.
3	0.01975	0.01957	5.4914	1	1	0	
4	0.02646	0.02609	4.7400	2	0	0	s.st.
5	0.03080	0.03095	4.3909	2	0	1	s./m.
6	0.03910	0.03898	3.9002	1	1	2	s.s.
7	0.04589	0.04551	3.5986	2	0	2	s.st.
8	0.04589	0.04567	3.5986	2	1	0	
9	0.05028	0.05020	3.4374	1	0	3	m.
10	0.05028	0.05052	3.4374	2	1	1	
11	0.06334	0.06325	3.0624	1	1	3	st.
12	0.06334	0.06357	3.0624	3	0	1	
13	0.06987	0.06977	2.9159	2	0	3	m.
14	0.08860	0.08935	2.5895	2	1	3	s.s.
15	0.10390	0.10375	2.3921	2	0	4	s.s.
16	0.13104	0.12880	2.1279	3	2	1	s.s.
17	0.17369	0.17472	1.8480	0	0	6	s.s.
18	0.22085	0.21982	1.6390	3	3	3	s.s.

11.11.2. Einkristallaufnahmen

Drehkristall- und Weißenberg-Aufnahmen wurden mit den integrierenden Kameras der Fa. Nonius, Delft bzw. Fa. Stoe, Darmstadt, hergestellt (Radius des Filmzylinders = 28.65 mm; Cu-K α - Strahlung mit Ni-Filter). Aus den Drehkristallaufnahmen wurde die Translationsperiode in Richtung der Drehachse nach folgenden Beziehungen ermittelt:

$$\tan \mu = \frac{2e}{2R} ; \quad \sin \mu = \frac{n \cdot \lambda}{t_0} ;$$

n = Nummer der Schichtlinie

λ = Wellenlänge der verwendeten Strahlung ($\text{\AA}$)

2e = Schichtlinienabstand in mm

μ = Schichtlinieneinflusswinkel ($^\circ$)

R = Kameraradius (mm)

t_0 = Translationsperiode ($\text{\AA}$)

Die Auswertung der Weißenberg-Aufnahmen (equi-inclination-Technik) erfolgte graphisch nach der Methode von BUERGER²³⁾.

Die Precession-Aufnahmen wurden in einer integrierenden BUERGER-Kamera der Fa. Nonius, Delft hergestellt. Die Bestimmung vorläufiger Gitterkonstanten aus Precession-Aufnahmen erfolgte nach der Beziehung:

$$k = \frac{60}{k^* \sin \beta^*} ;$$

k^* = reziproker Achsenabschnitt (mm)

β^* = reziproker Achsenwinkel ($^\circ$)

k = Translationsperiode in Achsenrichtung ($\text{\AA}$)

11.11.3. Bestimmung der relativen Intensitäten

Die Reflexintensitäten der Weißenberg-Aufnahmen des $\text{Tl}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ bzw. $\text{RbCd}(\text{CN})_3$ wurden mittels einer Standard-Schwärzungsskala visuell geschätzt. Die Belichtungszeiten wurden so gewählt, daß alle starken Reflexe mindestens einmal im linearen Intensitäts-Schwärzungsbereich vorkamen und sich die schwachen Reflexe möglichst gut vom Untergrund abhoben. Damit eine lückenlose Schwärzungsfolge zur einwandfreien Skalierung möglich war, mußten für jede Weißenberg-Schicht zwei z.T. auch drei Stufenbelichtungen eines 3-Film-Packs (multiple Film-Methode) angefertigt werden. Die Filme wurden nach einer festen Standardprozedur entwickelt und fixiert.

11.12. Tabellen der Strukturfaktoren

Auf den folgenden Seiten werden die gemessenen Strukturamplituden FO und berechneten Strukturamplituden FC entsprechender hkl-Indizes der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Strukturen nach Abschluß des letzten Verfeinerungszyklus aufgeführt.

a) Strukturfaktoren des $\text{RbCd}(\text{CN})_3$

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
0	2	0	3.41	3.43	1	5	1	2.37	-2.69
0	4	0	10.91	13.26	1	6	1	5.65	-5.07
0	6	0	6.23	-6.02	1	8	1	4.37	-4.26
0	8	0	2.35	1.38	1	9	1	1.46	1.87
0	10	0	7.25	-7.24	1	11	1	2.24	-2.26
1	0	0	4.48	4.91	2	1	1	7.50	-8.01
1	3	0	5.71	6.25	2	2	1	1.50	1.25
1	4	0	1.48	1.89	2	3	1	6.28	-6.72
1	5	0	9.01	-10.30	2	5	1	3.56	-3.07
1	6	0	3.17	2.59	2	9	1	2.24	2.22
1	8	0	4.12	-3.32	3	1	1	5.92	-5.36
1	9	0	6.94	-6.72	3	2	1	3.43	2.71
2	0	0	6.02	-6.44	3	3	1	3.34	-3.30
2	1	0	4.99	4.78	3	4	1	4.83	4.59
2	2	0	3.79	3.31	3	5	1	2.21	-1.70
2	3	0	8.79	-9.72	3	6	1	5.11	4.69
2	4	0	4.24	-4.36	3	8	1	3.53	3.20
2	5	0	1.60	-1.04	4	2	1	3.52	2.79
2	6	0	4.39	3.91	4	6	1	5.09	4.59
2	7	0	8.66	-9.37	4	8	1	3.67	3.83
2	8	0	2.17	-1.76	5	1	1	3.56	3.43
2	9	0	2.32	-1.84	5	2	1	1.71	1.13
2	10	0	1.73	1.34	5	3	1	3.30	2.76
3	0	0	2.28	-1.78	5	4	1	2.83	2.03
3	2	0	11.40	-11.42	5	6	1	2.12	2.41
3	3	0	4.80	-4.65	0	4	2	2.17	0.95
3	4	0	2.33	2.24	0	6	2	6.60	-6.37
3	5	0	3.31	-3.00	0	8	2	5.20	4.67
3	6	0	4.24	-4.15	0	11	2	1.22	0.94
3	7	0	4.12	-4.34	1	0	2	6.79	-8.05
3	8	0	4.63	4.46	1	1	2	4.42	-4.56
3	9	0	1.80	-1.55	1	2	2	4.44	-4.29
4	1	0	5.18	-4.87	1	4	2	5.32	-5.39
4	2	0	5.54	-4.88	1	5	2	2.46	1.24
4	3	0	4.74	3.86	1	6	2	1.41	0.83
4	4	0	4.63	-3.82	1	7	2	7.99	8.17
4	5	0	3.38	-3.20	1	10	2	2.63	2.64
4	7	0	3.67	3.07	2	1	2	6.53	-6.71
5	0	0	5.97	-5.71	2	1	2	7.10	7.00
5	1	0	3.39	2.62	2	2	2	4.80	4.58
5	4	0	4.82	-4.40	3	2	2	2.11	-0.67
5	5	0	4.06	3.94	2	3	2	2.74	2.31
5	6	0	1.73	1.60	2	4	2	3.77	-3.53
0	6	1	8.11	-8.75	2	5	2	8.53	9.60
0	8	1	5.89	-5.44	2	6	2	3.40	3.25
0	10	1	3.50	-3.08	2	7	2	3.59	3.38
1	1	1	5.25	-6.19	2	8	2	2.54	-2.60
1	2	1	4.87	-5.54	2	9	2	5.80	5.72
1	3	1	4.53	-4.77	2	11	2	1.95	1.32
1	4	1	5.11	-5.76	3	0	2	10.44	10.59

H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC
3	1	2	3.11	3.08	5	2	3	1.37	-1.47
3	4	2	6.91	6.77	5	3	3	2.84	-2.54
3	5	2	5.31	5.53	5	4	3	2.05	-2.21
3	6	2	2.53	-2.53	5	5	3	1.94	-2.29
3	7	2	1.51	1.71	0	4	4	13.00	13.43
3	3	2	1.87	1.86	0	6	4	4.14	-3.80
3	3	2	3.24	3.36	0	3	4	4.39	3.40
4	3	2	6.21	5.82	0	11	4	6.53	-6.98
4	1	2	5.25	-4.66	1	1	4	10.23	-11.53
4	2	2	5.72	4.97	1	2	4	9.83	10.56
4	3	2	4.13	3.45	1	3	4	1.37	1.35
4	4	2	3.11	3.17	1	4	4	1.71	1.18
4	5	2	4.62	-4.52	1	5	4	13.06	-12.33
4	7	2	2.95	2.64	1	6	4	4.14	3.53
4	3	2	1.41	-1.23	1	7	4	1.54	-1.60
5	2	2	5.63	5.85	1	3	4	3.01	-3.12
5	3	2	3.91	-3.62	1	3	4	6.73	-6.53
5	4	2	1.21	-1.29	2	1	4	4.84	-4.26
5	5	2	1.33	-1.33	2	1	4	3.55	3.02
5	6	2	2.03	2.62	2	2	4	4.26	4.39
0	2	3	1.15	0.71	2	3	4	11.51	-12.44
0	4	3	5.34	5.11	2	4	4	4.66	-4.60
0	6	3	7.21	6.62	2	5	4	3.84	-3.12
0	8	3	4.32	5.10	2	6	4	3.75	3.44
0	11	3	3.67	3.29	2	7	4	10.34	-10.21
1	2	3	2.91	2.99	2	8	4	2.68	-2.03
1	3	3	4.93	5.61	2	9	4	2.18	-1.88
1	4	3	3.93	3.56	2	11	4	1.77	1.82
1	5	3	1.92	1.41	3	2	4	10.61	-10.55
1	6	3	4.18	3.98	3	3	4	5.27	-4.75
1	3	3	4.14	3.92	3	4	4	2.42	2.15
1	9	3	2.41	-2.27	3	5	4	4.03	-3.37
1	11	3	1.92	2.29	3	6	4	5.09	-4.71
2	1	3	8.95	10.00	3	7	4	5.14	-4.79
2	3	3	6.73	6.93	3	8	4	4.15	4.13
2	5	3	2.24	2.23	3	9	4	2.11	-1.74
2	9	3	2.62	-2.49	4	1	4	7.34	-6.85
3	1	3	4.82	4.45	4	1	4	5.15	-4.73
3	2	3	2.17	-1.38	4	2	4	5.06	-5.11
3	3	3	3.13	3.02	4	3	4	4.68	4.27
3	4	3	3.48	-3.10	4	4	4	4.50	-3.77
3	5	3	1.91	1.78	4	5	4	3.62	3.01
3	6	3	3.63	-3.83	4	7	4	3.02	3.13
3	3	3	3.33	-2.95	5	0	4	5.25	-6.15
3	9	3	1.56	-1.33	5	1	4	2.75	2.53
4	2	3	2.71	-2.73	5	4	4	3.82	-4.41
4	4	3	4.03	-4.16	5	5	4	3.38	3.99
4	6	3	3.63	-4.14	0	2	5	4.26	-4.30
4	9	3	2.73	3.40	0	4	5	8.21	-8.30
5	1	3	3.13	-2.99	0	6	5	7.54	-8.17

H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC
0	8	5	6.01	-5.54	2	3	6	3.45	-3.37
0	11	5	3.03	-3.40	2	9	6	5.88	6.58
1	1	5	6.88	-7.42	3	0	6	12.09	12.63
1	2	5	4.15	-3.97	3	1	6	4.31	3.83
1	3	5	5.55	-5.16	3	3	6	2.41	1.30
1	4	5	4.16	-4.50	3	4	6	7.61	7.12
1	5	5	2.65	-2.54	3	5	6	6.88	6.93
1	6	5	4.39	-4.59	3	6	6	3.43	-3.26
1	8	5	4.37	-4.37	3	7	6	2.49	2.21
1	9	5	2.89	2.16	3	8	6	1.64	1.50
1	11	5	2.76	-2.53	3	9	6	3.01	3.51
2	1	5	9.62	-9.24	4	1	6	6.28	5.92
2	2	5	2.11	1.75	4	1	6	4.76	-4.21
2	3	5	7.01	-7.27	4	2	6	5.78	5.32
2	4	5	1.30	1.04	4	3	6	5.18	4.74
2	5	5	3.28	-2.37	4	4	6	3.92	3.70
2	9	5	2.57	2.62	4	5	6	4.05	-4.13
3	1	5	7.09	-6.42	4	7	6	2.78	2.81
3	2	5	3.17	2.91	5	2	6	5.05	5.82
3	3	5	4.19	-3.76	5	3	6	3.84	-4.20
3	4	5	4.92	4.80	5	5	6	1.41	-1.31
3	5	5	1.54	-1.53	0	2	7	5.81	5.08
3	6	5	4.97	4.74	0	4	7	8.70	9.25
3	3	5	2.66	3.16	0	6	7	8.70	8.33
4	3	5	2.22	3.85	0	11	7	3.71	3.40
3	9	5	1.84	1.77	1	1	7	7.25	6.83
4	2	5	2.33	2.68	1	2	7	4.89	4.61
4	4	5	4.24	4.24	1	3	7	5.27	4.84
4	6	5	4.87	4.46	1	4	7	5.81	5.36
5	1	5	3.63	3.35	1	5	7	3.29	2.50
5	3	5	3.29	2.90	1	6	7	5.15	5.20
5	4	5	1.66	1.55	1	8	7	4.64	4.64
0	4	6	0.97	0.89	1	9	7	1.77	-2.04
0	6	6	6.03	-5.94	1	11	7	1.87	2.53
0	3	6	5.97	5.65	2	1	7	8.72	8.54
1	1	6	9.25	-9.47	2	2	7	1.39	-1.06
1	1	6	6.30	-5.97	2	3	7	6.98	6.84
1	2	6	5.28	-4.98	2	5	7	3.06	2.91
1	3	6	8.95	9.49	2	9	7	2.66	-2.37
1	4	6	6.56	-6.57	3	1	7	5.37	5.41
1	7	6	9.11	8.84	3	2	7	3.02	-2.41
1	11	6	2.56	3.01	3	3	7	3.44	3.29
2	1	6	3.79	-3.67	3	4	7	5.21	-4.48
2	1	6	7.42	6.84	3	5	7	1.84	1.70
2	2	6	6.49	6.25	3	6	7	4.19	-4.89
2	3	6	2.59	1.83	3	8	7	3.35	-3.48
2	4	6	3.32	-3.73	4	2	7	2.71	-2.88
2	5	6	9.25	10.09	4	4	7	4.26	-4.67
2	6	6	2.38	2.41	4	6	7	4.70	-4.96
2	7	6	4.29	4.02	5	1	7	3.27	-3.81

H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC
5	2	7	1.44	-1.57	1	2	9	4.37	-4.30
5	3	7	2.80	-2.95	1	3	9	5.11	-4.15
5	4	7	1.77	-2.52	1	4	9	4.94	-4.36
0	2	3	2.74	2.35	1	5	9	1.32	-1.86
0	4	8	10.65	10.31	1	6	9	5.20	-4.52
0	6	8	3.74	-3.33	1	3	9	3.89	-3.84
0	9	8	2.00	1.56	1	3	9	2.30	1.79
0	10	8	5.35	-6.29	2	1	9	6.85	-6.59
1	0	8	4.15	4.02	2	3	9	5.61	-5.60
1	1	8	7.77	-7.38	2	5	9	3.09	-2.66
1	2	8	9.59	9.54	2	9	9	1.41	1.88
1	3	3	1.80	1.48	3	1	9	3.44	-3.26
1	4	8	1.97	1.68	3	2	9	2.51	1.90
1	5	8	8.82	-9.32	3	3	9	2.69	-2.48
1	6	8	2.67	2.04	3	4	9	3.42	3.72
1	3	8	3.31	-3.17	3	5	9	2.24	-2.00
1	3	8	5.45	-5.41	3	6	9	4.11	4.17
2	0	8	2.55	-2.31	3	3	9	2.42	2.98
2	1	8	3.00	2.30	4	1	9	1.73	1.14
2	2	8	4.18	3.68	4	2	9	2.89	3.19
2	3	8	8.14	-8.47	4	4	9	4.80	4.70
2	4	8	3.94	-3.57	4	5	9	1.17	-0.31
2	5	8	2.38	-2.06	4	6	9	3.94	4.43
2	6	8	2.50	2.37	5	1	9	2.63	2.59
2	7	8	8.25	-7.37	5	2	9	1.53	1.64
2	8	8	2.47	-1.77	5	3	9	2.24	2.41
2	9	8	2.06	-2.01	5	4	9	1.90	2.40
3	0	3	1.35	-1.08	0	2	10	11.95	-12.06
3	2	8	8.07	-8.61	0	4	10	1.73	0.22
3	3	8	3.04	-2.86	0	6	10	4.72	-4.27
3	5	8	2.73	-2.10	0	8	10	4.67	4.00
3	6	3	4.05	-3.83	1	0	10	7.37	-7.38
3	7	8	3.62	-3.75	1	1	10	3.25	-3.02
3	8	8	3.09	3.35	1	2	10	5.04	-4.09
4	0	8	6.65	-6.63	1	3	10	7.31	7.61
4	1	8	3.66	-3.24	1	4	10	5.15	-4.77
4	2	8	4.78	-5.15	1	5	10	1.87	1.59
4	3	8	4.13	4.17	1	7	10	6.24	6.76
4	4	8	3.76	-3.50	2	0	10	4.21	-4.11
4	5	8	1.52	-1.66	2	1	10	4.81	4.76
4	7	8	2.15	2.49	2	2	10	3.41	3.01
5	1	8	2.19	2.22	2	3	10	2.68	1.77
5	3	8	1.00	1.05	2	4	10	2.86	-2.12
5	4	8	2.66	-3.59	2	5	10	7.08	7.59
0	2	9	3.74	-3.83	2	5	10	2.76	2.15
0	4	9	7.29	-7.48	2	7	10	3.65	3.69
0	6	9	7.27	-7.50	2	8	10	1.98	-1.94
0	3	9	5.41	-4.89	2	9	10	3.87	5.35
0	10	9	2.46	-2.82	3	0	10	7.83	8.59
1	1	9	6.62	-6.38	3	1	10	2.29	1.95

H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC
3	2	10	1.68	0.76	1	1	0	6.75	-9.18
3	4	10	5.34	5.04	1	2	0	8.37	13.45
3	5	10	4.33	4.65	4	0	0	7.65	-6.47
3	6	10	2.15	-1.95	0	2	1	5.17	-6.55
3	7	10	1.84	2.06	0	4	1	8.44	-10.13
3	8	10	0.90	1.04	4	4	1	5.31	4.43
4	3	10	5.80	5.36	0	2	2	11.13	-15.23
4	1	10	3.22	-2.97	1	3	2	8.35	11.62
4	2	10	4.96	4.63	1	1	3	8.92	10.90
4	3	10	2.42	2.69	1	0	4	2.25	0.75
4	4	10	2.73	2.76	0	2	4	2.33	-2.01
4	5	10	3.06	-3.22	0	2	6	14.61	-18.33
5	2	10	3.46	4.42	0	8	7	4.65	5.84
5	3	10	2.06	-2.92	5	0	8	4.75	-6.23

b) Strukturfaktoren des CsHg(CN)₃

H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC
2	0	0	13.82	12.57	2	10	0	20.77	-22.35
4	0	0	39.36	39.95	4	10	0	10.27	-9.87
6	0	0	3.45	3.27	6	10	0	13.20	-13.09
8	0	0	14.64	14.84	8	10	0	3.42	-3.26
2	1	0	4.03	-3.59	2	11	0	2.14	2.12
4	1	0	5.37	-5.29	4	11	0	4.34	4.34
6	1	0	8.33	-8.23	6	11	0	4.10	4.36
8	1	0	8.12	-8.04	8	11	0	5.43	5.65
10	1	0	5.32	-5.81	0	12	0	18.77	19.33
0	2	0	13.94	-14.03	2	12	0	11.41	10.99
2	2	0	41.67	-44.50	4	12	0	11.31	12.90
4	2	0	9.31	-8.90	6	12	0	5.92	5.58
6	2	0	25.42	-25.06	8	12	0	5.68	5.65
8	2	0	2.26	-2.22	2	13	0	2.73	-2.88
10	2	0	7.82	-8.27	4	13	0	3.23	-3.59
2	3	0	10.67	10.30	6	13	0	5.60	-5.49
4	3	0	12.06	11.53	8	13	0	4.12	-4.18
6	3	0	9.57	9.23	0	14	0	9.77	-8.94
8	3	0	8.53	8.76	2	14	0	8.71	-10.58
10	3	0	5.13	5.09	4	14	0	7.45	-7.19
0	4	0	42.49	46.23	6	14	0	7.05	-7.31
2	4	0	5.07	4.33	2	15	0	2.52	2.81
4	4	0	33.66	33.46	4	15	0	3.89	4.25
6	4	0	5.58	5.44	6	15	0	3.41	3.76
8	4	0	14.18	14.30	0	16	0	7.98	8.98
2	5	0	6.43	-6.25	2	16	0	8.43	7.88
4	5	0	7.53	-6.90	4	16	0	6.82	7.09
6	5	0	9.99	-9.65	6	16	0	5.00	5.01
8	5	0	7.25	-7.53	0	18	0	8.81	-8.30
10	5	0	5.43	-5.99	2	18	0	6.21	-6.98
0	6	0	17.87	-17.78	4	18	0	5.83	-5.44
2	6	0	36.00	-35.75	0	20	0	3.76	4.42
4	6	0	8.81	-8.51	0	2	1	3.78	-4.24
6	6	0	19.11	-18.77	1	2	1	1.79	1.37
8	6	0	2.32	-2.55	2	2	1	3.82	3.92
10	6	0	6.75	-6.79	3	2	1	2.51	-2.48
2	7	0	3.04	3.25	4	2	1	2.55	-2.75
4	7	0	6.33	6.32	6	2	1	1.98	1.50
6	7	0	6.35	6.28	1	3	1	2.67	-2.33
8	7	0	7.61	7.72	3	3	1	1.84	-1.60
0	8	0	33.04	33.68	5	3	1	2.15	-2.04
2	8	0	11.37	11.32	0	4	1	2.72	-3.06
4	8	0	25.11	23.78	1	4	1	2.96	3.06
6	8	0	6.42	6.51	2	4	1	5.22	5.95
8	8	0	9.98	9.92	3	4	1	1.64	-1.32
2	9	0	5.20	-5.27	4	4	1	2.81	-2.84
4	9	0	4.62	-5.02	5	4	1	2.72	2.73
6	9	0	6.92	-6.77	6	4	1	3.13	3.48
8	9	0	4.29	-4.71	9	4	1	2.17	1.52
0	10	0	14.27	-14.27	1	5	1	3.81	3.66

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
3	5	1	2.76	2.34	7	14	1	2.17	-2.50
5	5	1	1.77	1.65	1	15	1	4.34	-3.99
0	6	1	9.95	-10.88	3	15	1	3.37	-3.62
1	6	1	3.83	3.83	5	15	1	3.11	-2.85
2	6	1	5.97	6.31	2	16	1	4.49	4.01
3	6	1	4.01	-4.21	6	16	1	2.65	2.37
4	6	1	6.74	-7.05	1	17	1	4.11	4.00
6	6	1	2.75	2.97	3	17	1	3.43	3.16
7	6	1	2.66	-2.35	5	17	1	2.35	2.61
8	6	1	2.96	-3.07	0	13	1	3.76	-3.60
1	7	1	4.83	-4.74	1	19	1	3.72	-3.42
3	7	1	3.94	-3.83	3	19	1	3.47	-2.96
5	7	1	2.90	-3.21	0	J	2	12.68	12.95
0	8	1	3.99	-4.21	1	J	2	14.14	13.33
1	8	1	4.34	4.15	2	J	2	37.90	37.71
2	8	1	6.86	7.56	3	J	2	24.51	-22.87
4	8	1	3.60	-3.74	4	J	2	7.41	7.06
5	8	1	3.24	3.44	5	J	2	3.50	3.27
6	8	1	4.54	4.93	6	J	2	15.76	15.28
8	8	1	2.61	-1.96	7	J	2	13.33	-13.11
1	9	1	4.82	5.00	10	J	2	5.08	5.12
3	9	1	3.82	4.13	1	1	2	17.77	-18.05
5	9	1	3.09	3.18	3	1	2	16.43	-15.53
7	9	1	2.14	2.06	4	1	2	5.60	-5.28
0	10	1	9.44	-9.96	5	1	2	13.16	-12.51
1	10	1	3.34	3.28	6	1	2	5.95	-5.77
2	10	1	5.41	5.09	7	1	2	8.01	-8.02
3	10	1	4.16	-4.04	8	1	2	5.07	-5.23
4	10	1	6.72	-6.88	9	1	2	4.12	-4.36
7	10	1	3.08	-3.21	10	1	2	4.06	-4.60
8	10	1	3.21	-3.16	0	2	2	27.02	-29.23
1	11	1	5.45	-5.11	1	2	2	16.04	15.95
3	11	1	3.71	-4.13	2	2	2	12.64	-12.16
5	11	1	3.12	-3.09	3	2	2	9.53	-8.50
7	11	1	2.33	-2.22	4	2	2	23.64	-22.60
0	12	1	2.99	-2.77	5	2	2	14.41	13.90
1	12	1	3.13	3.11	6	2	2	4.60	-4.71
2	12	1	5.45	6.04	8	2	2	9.25	-9.47
4	12	1	2.59	-2.66	9	2	2	8.27	8.48
5	12	1	2.36	3.20	1	3	2	22.95	24.32
6	12	1	4.47	4.27	2	3	2	5.51	5.16
1	13	1	4.35	4.63	3	3	2	16.72	16.46
3	13	1	3.87	3.95	4	3	2	8.24	7.85
5	13	1	3.43	3.49	5	3	2	12.18	11.89
0	14	1	6.36	-6.53	6	3	2	7.60	7.29
1	14	1	1.85	1.60	7	3	2	6.45	6.40
2	14	1	3.13	2.70	8	3	2	4.82	5.03
3	14	1	3.11	-3.22	9	3	2	4.29	4.33
4	14	1	4.55	-4.69	10	3	2	4.67	4.75
6	14	1	2.05	1.30	0	4	2	4.25	4.17

H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC
1	4	2	13.49	13.33	6	9	2	3.73	-3.51
2	4	2	27.71	26.77	7	9	2	5.63	-5.55
3	4	2	14.94	-14.76	8	9	2	4.08	-3.89
4	4	2	6.52	6.44	9	9	2	2.90	-2.52
5	4	2	4.99	4.34	0	10	2	15.50	-15.81
6	4	2	14.64	14.32	1	10	2	5.17	5.13
7	4	2	10.80	-10.89	2	10	2	10.54	-10.05
8	4	2	2.55	2.84	4	11	2	12.09	-12.15
10	4	2	5.04	5.03	5	11	2	6.45	6.42
1	5	2	17.02	-17.58	6	11	2	4.57	-4.54
2	5	2	3.27	-3.08	7	10	2	2.12	1.92
3	5	2	15.50	-15.13	8	10	2	5.19	-5.09
4	5	2	7.29	-7.24	1	11	2	9.86	10.02
5	5	2	11.06	-10.93	2	11	2	1.80	1.61
6	5	2	6.22	-6.24	3	11	2	8.04	8.24
7	5	2	7.62	-7.68	4	11	2	2.83	2.98
8	5	2	5.61	-5.76	5	11	2	7.67	7.56
9	5	2	3.33	-3.49	6	11	2	4.05	4.03
10	5	2	4.24	-4.13	7	11	2	4.03	4.23
0	6	2	22.40	-23.60	8	11	2	2.70	3.00
1	6	2	12.32	12.29	0	12	2	8.34	8.29
2	6	2	11.31	-10.99	2	12	2	11.32	11.26
3	6	2	3.02	-2.62	3	13	2	7.15	-7.74
4	6	2	17.12	-17.15	4	12	2	6.02	5.99
5	6	2	11.81	11.47	6	12	2	5.91	5.83
6	6	2	4.44	-4.28	7	12	2	4.12	-4.25
8	6	2	7.99	-7.74	1	13	2	8.43	-8.47
9	6	2	6.63	6.49	3	13	2	7.57	-7.74
1	7	2	14.45	14.85	4	13	2	3.60	-3.70
2	7	2	2.35	2.21	5	13	2	5.34	-5.60
3	7	2	11.85	11.94	6	13	2	3.34	-3.37
4	7	2	4.49	4.40	7	13	2	4.03	-4.23
5	7	2	10.82	10.67	0	14	2	7.32	-7.42
6	7	2	5.78	5.68	2	14	2	6.55	-6.03
7	7	2	5.61	5.74	4	14	2	6.59	-6.40
8	7	2	4.40	4.05	5	14	2	2.86	2.60
9	7	2	3.99	4.12	6	14	2	4.11	-3.71
0	8	2	9.53	9.96	1	15	2	7.36	7.59
1	8	2	6.16	6.15	3	15	2	6.13	5.81
2	8	2	20.77	20.35	4	15	2	2.67	2.82
3	8	2	9.06	-9.19	5	15	2	4.36	4.50
4	8	2	7.80	7.67	6	15	2	2.35	3.03
6	8	2	10.40	10.24	0	16	2	6.47	5.75
7	8	2	7.99	-7.33	2	16	2	6.09	5.96
8	8	2	3.04	2.71	4	16	2	5.19	4.75
1	9	2	13.44	-13.91	5	16	2	2.24	-1.69
2	9	2	2.15	-1.86	6	16	2	3.66	3.46
3	9	2	10.30	-11.20	1	17	2	4.75	-4.44
4	9	2	4.60	-4.55	3	17	2	4.33	-4.13
5	9	2	7.18	-7.16	5	17	2	3.06	-3.24

H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC
0	18	2	5.43	-5.35	7	12	3	3.13	3.25
2	18	2	5.51	-5.08	3	13	3	1.93	1.90
4	18	2	3.59	-3.71	0	14	3	3.30	-3.21
1	19	2	3.65	3.40	1	14	3	4.81	-4.47
1	2	3	3.83	-4.24	2	14	3	4.74	-4.64
5	2	3	2.92	-2.85	3	14	3	3.25	2.35
0	4	3	2.30	2.44	4	14	3	2.69	-2.64
1	4	3	5.00	-5.49	5	14	3	4.18	-4.05
2	4	3	2.54	2.40	6	14	3	2.32	-2.40
3	4	3	3.87	4.24	0	16	3	3.99	3.33
4	4	3	2.47	2.46	1	16	3	3.05	-2.84
5	4	3	2.63	-2.33	2	16	3	3.27	3.57
7	4	3	2.57	2.67	3	16	3	3.06	2.64
1	5	3	2.32	2.30	4	16	3	3.07	3.33
0	6	3	2.32	-2.25	0	18	3	2.52	-2.45
1	6	3	7.23	-7.61	2	18	3	3.14	-3.28
2	6	3	4.91	-4.97	0	0	4	2.68	-2.78
3	6	3	6.14	6.24	1	0	4	19.46	-19.71
4	6	3	2.15	-2.06	2	0	4	6.15	6.04
5	6	3	5.09	-5.42	3	0	4	5.85	5.59
6	6	3	2.14	-2.42	4	0	4	3.04	-2.95
7	6	3	2.72	2.93	5	0	4	20.32	-19.41
9	6	3	2.15	-2.52	6	0	4	4.05	3.65
3	7	3	1.94	-2.20	8	0	4	2.14	-2.25
0	8	3	4.22	4.63	9	0	4	10.18	-10.47
1	8	3	5.65	-6.46	1	1	4	20.72	-22.01
2	8	3	3.91	3.82	3	1	4	21.06	-20.64
3	8	3	6.57	6.43	5	1	4	14.94	-14.66
4	8	3	3.64	3.50	7	1	4	9.79	-9.75
5	8	3	3.72	-3.72	9	1	4	5.09	-5.71
7	8	3	3.75	3.51	0	2	4	9.18	-9.06
8	8	3	2.14	1.79	1	2	4	11.75	-11.45
1	9	3	2.52	2.12	2	2	4	3.95	3.67
3	9	3	2.06	2.12	3	2	4	16.97	16.18
0	10	3	2.72	-2.78	4	2	4	5.24	-4.92
1	10	3	6.91	-6.73	6	2	4	2.55	2.33
2	10	3	5.39	-5.23	7	2	4	12.91	12.87
3	10	3	5.83	5.97	9	2	4	2.26	2.27
4	10	3	2.81	-2.65	1	3	4	24.31	25.58
5	10	3	5.26	-5.31	3	3	4	22.17	21.74
6	10	3	2.37	-2.83	5	3	4	13.27	13.13
7	10	3	2.82	2.80	7	3	4	9.15	9.31
1	11	3	2.40	-2.18	9	3	4	4.74	4.78
3	11	3	1.97	-1.31	0	4	4	3.67	-3.07
0	12	3	4.12	3.99	1	4	4	14.09	-14.24
1	12	3	5.13	-4.98	2	4	4	4.47	4.26
2	12	3	3.57	3.49	3	4	4	7.83	7.16
3	12	3	5.55	5.09	4	4	4	2.96	-2.79
4	12	3	3.41	3.56	5	4	4	15.19	-14.83
5	12	3	2.42	-2.57	6	4	4	3.14	3.11

H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC
3	4	4	8.94	-9.19	2	15	4	1.94	0.29
1	5	4	20.67	-21.90	3	15	4	3.03	7.33
2	5	4	2.24	-1.83	5	15	4	5.25	5.15
3	5	4	19.55	-19.07	3	16	4	2.17	-1.59
4	5	4	1.89	-1.71	5	16	4	2.44	-2.75
5	5	4	14.16	-14.02	1	17	4	5.37	-5.36
7	5	4	8.04	-8.25	3	17	4	5.04	-5.25
9	5	4	5.41	-5.34	1	13	4	2.11	0.86
0	6	4	3.61	-3.74	2	2	5	2.72	-2.97
1	6	4	6.66	-6.66	3	2	5	1.97	-2.06
2	6	4	3.99	3.73	0	4	5	4.42	4.79
3	6	4	13.96	13.24	1	4	5	2.24	2.49
4	6	4	3.25	-3.18	3	4	5	2.09	-2.16
7	6	4	9.81	9.97	4	4	5	4.15	4.23
8	6	4	2.08	-1.48	8	4	5	2.25	2.00
1	7	4	17.14	17.70	1	5	5	3.67	4.05
3	7	4	17.48	17.02	2	6	5	6.65	-6.92
5	7	4	11.12	11.12	3	6	5	3.29	-3.25
7	7	4	8.61	8.60	5	6	5	2.89	3.18
9	7	4	3.98	3.96	6	6	5	4.01	-4.18
1	8	4	8.25	-8.32	0	8	5	8.60	8.78
2	8	4	3.83	3.75	1	8	5	3.09	3.33
3	8	4	2.38	1.86	3	8	5	3.09	-3.18
5	8	4	10.83	-10.80	4	8	5	5.79	5.94
6	8	4	2.11	1.72	5	8	5	2.05	1.71
7	8	4	2.44	-2.37	8	8	5	2.80	2.74
1	9	4	15.44	-16.08	1	10	5	3.42	3.77
3	9	4	13.44	-13.27	2	10	5	6.90	-6.85
5	9	4	10.26	-10.09	3	10	5	3.25	-3.11
7	9	4	5.76	-5.89	5	10	5	2.82	3.12
0	10	4	3.81	-3.53	6	10	5	4.63	-4.76
1	10	4	3.08	-2.85	0	12	5	7.12	7.02
3	10	4	7.42	7.18	1	12	5	2.74	2.87
4	10	4	2.19	-1.77	3	12	5	2.28	-2.21
5	10	4	2.51	2.46	4	12	5	5.85	5.47
7	10	4	7.33	7.09	1	14	5	2.08	2.18
1	11	4	12.31	12.43	2	14	5	6.44	-5.93
3	11	4	12.11	11.96	3	14	5	2.85	-2.19
5	11	4	7.85	8.06	6	14	5	3.47	-3.58
7	11	4	6.10	6.33	0	16	5	5.08	5.09
1	12	4	3.23	-3.54	1	16	5	2.15	1.51
5	12	4	5.76	-5.88	3	16	5	2.17	-1.70
7	12	4	2.47	-2.53	4	16	5	4.00	4.07
1	13	4	10.83	-11.04	1	J	6	2.22	1.41
3	13	4	9.83	-9.63	2	J	6	22.32	-22.42
5	13	4	7.74	-7.66	3	J	6	7.95	-7.69
7	13	4	4.21	-4.39	4	J	6	2.02	-0.18
3	14	4	1.93	2.75	5	J	6	2.97	-2.87
5	14	4	2.63	2.08	6	J	6	13.00	-13.06
1	15	4	9.05	8.96	7	J	6	7.09	-7.08

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
3	J	6	2.60	-3.16	6	7	6	3.58	-3.46
1	1	6	13.51	-13.69	7	7	6	5.13	4.36
2	1	6	2.11	1.87	0	8	6	3.01	-3.05
3	1	6	11.03	-10.97	2	8	6	12.81	-12.84
4	1	6	2.73	2.30	3	8	6	4.74	-4.76
5	1	6	9.23	-9.15	4	8	6	2.59	-2.64
6	1	6	3.30	3.60	5	8	6	2.92	-2.93
7	1	6	5.29	-5.66	6	8	6	8.72	-8.47
8	1	6	3.18	3.18	7	8	6	5.11	-5.11
9	1	6	2.85	-3.12	1	9	6	8.78	-8.89
0	2	6	21.07	21.68	2	9	6	2.02	1.81
1	2	6	4.00	3.83	3	9	6	8.10	-7.45
2	2	6	2.98	1.01	4	9	6	2.93	3.08
3	2	6	2.08	2.15	5	9	6	6.05	-5.98
4	2	6	17.15	16.84	6	9	6	2.72	2.41
5	2	6	6.19	6.15	7	9	6	4.75	-4.27
7	2	6	4.15	4.17	0	10	6	9.85	10.38
8	2	6	7.75	8.02	1	10	6	1.95	2.09
9	2	6	4.41	4.70	2	10	6	3.64	3.71
1	3	6	14.05	14.49	3	10	6	2.30	2.00
2	3	6	3.21	-2.70	4	10	6	8.38	8.47
3	3	6	11.14	11.04	5	10	6	4.22	4.09
4	3	6	2.96	-2.81	6	10	6	2.38	2.62
5	3	6	9.12	8.97	7	10	6	2.49	3.26
6	3	6	3.39	-3.95	1	11	6	8.00	8.22
7	3	6	5.13	5.15	3	11	6	6.70	6.61
8	3	6	2.15	-2.56	5	11	6	5.81	5.58
0	4	6	1.85	-1.67	6	11	6	2.52	-2.59
2	4	6	19.04	-19.26	7	11	6	2.80	3.28
3	4	6	5.84	-5.48	0	12	6	4.97	-5.04
5	4	6	1.92	-1.78	2	12	6	7.54	-7.84
6	4	6	11.81	-11.62	3	12	6	2.35	-2.34
7	4	6	5.34	-5.79	4	12	6	3.23	-3.30
1	5	6	13.72	-13.85	5	12	6	2.08	-1.86
3	5	6	11.14	-10.98	6	12	6	4.21	-4.53
4	5	6	2.33	2.24	1	13	6	7.14	-7.14
5	5	6	8.23	-8.30	3	13	6	5.99	-6.00
6	5	6	2.66	2.55	5	13	6	4.26	-4.43
7	5	6	4.86	-5.04	0	14	6	5.30	5.73
8	5	6	3.05	3.19	2	14	6	3.94	3.88
0	6	6	18.40	18.41	4	14	6	4.23	4.50
1	6	6	3.23	2.95	1	15	6	5.38	5.44
2	6	6	3.04	3.43	3	15	6	4.64	4.39
4	6	6	13.29	13.07	0	16	6	4.26	-3.74
5	6	6	4.71	4.65	2	16	6	3.29	-3.74
7	6	6	3.17	3.30	1	17	6	4.02	-3.71
8	6	6	6.05	5.97	0	2	7	2.63	-2.75
1	7	6	11.14	11.27	1	3	7	2.08	1.84
3	7	6	9.05	8.92	0	4	7	2.24	-2.33
5	7	6	7.64	7.60	2	4	7	3.09	3.23

H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC
1	5	7	2.05	-2.05	6	4	8	3.75	-3.37
0	6	7	4.74	-5.26	7	4	8	2.67	-2.65
2	6	7	2.54	2.69	1	5	8	2.29	-1.91
4	6	7	4.23	-4.06	2	5	8	2.17	2.00
5	7	7	2.22	1.66	3	5	8	2.26	-1.95
2	8	7	4.94	5.01	4	5	8	3.14	3.25
3	8	7	2.08	-2.13	6	5	8	4.01	4.06
4	8	7	2.22	-2.10	0	6	8	7.37	7.84
6	8	7	2.75	2.85	1	6	8	3.29	3.21
1	9	7	2.18	-2.39	2	6	8	14.15	13.99
5	9	7	2.03	-1.89	3	6	8	2.83	-2.67
0	10	7	5.09	-5.10	4	6	8	5.53	5.42
2	10	7	2.23	2.60	5	6	8	2.92	3.12
4	10	7	4.43	-4.29	6	6	8	8.12	8.17
1	11	7	3.34	3.39	4	7	8	3.09	-3.46
3	11	7	2.67	2.38	6	7	8	3.28	-3.04
5	11	7	2.35	2.13	0	8	8	12.86	-13.06
0	12	7	1.95	-1.50	1	8	8	2.37	2.07
2	12	7	4.64	4.39	2	8	8	6.36	-6.44
1	13	7	3.28	-2.82	3	8	8	2.81	-3.22
5	13	7	2.54	-2.03	4	8	8	10.41	-10.19
0	14	7	4.39	-4.32	6	8	8	3.68	-3.74
4	14	7	3.36	-3.15	2	9	8	1.94	1.92
1	15	7	2.59	2.23	4	9	8	3.22	2.70
0	J	8	19.53	-19.92	6	9	8	3.33	3.27
1	J	8	4.86	4.67	0	10	8	6.59	6.63
2	J	8	6.30	-6.35	2	10	8	9.90	9.67
3	J	8	5.36	-5.43	4	10	8	5.43	5.18
4	J	8	14.99	-15.02	5	10	8	2.36	2.23
6	J	8	2.78	-3.37	4	11	8	2.26	-2.69
7	0	8	3.45	-3.61	0	12	8	8.17	-8.23
4	1	8	3.84	3.92	2	12	8	5.32	-5.56
6	1	8	3.87	4.14	4	12	8	6.17	-6.21
0	2	8	7.36	7.80	0	14	8	5.42	5.19
1	2	8	4.92	5.07	2	14	8	5.85	5.84
2	2	8	16.98	16.85	1	6	9	2.17	-2.30
3	2	8	3.43	-3.27	3	6	9	2.87	2.75
4	2	8	5.78	5.79	1	8	9	2.89	-2.90
5	2	8	5.09	4.94	5	8	9	2.80	-2.83
6	2	8	9.98	10.19	1	9	9	2.25	-1.80
2	3	8	2.42	-2.18	3	9	9	2.19	-1.86
3	3	8	1.84	1.50	1	10	9	2.51	-2.52
4	3	8	4.11	-4.17	1	11	9	2.30	2.54
6	3	8	4.02	-3.75	1	12	9	2.14	-2.04
0	4	8	17.13	-17.59	0	0	10	6.99	-7.21
1	4	8	4.23	4.14	1	0	10	4.69	-4.91
2	4	8	6.13	-6.27	2	0	10	6.51	-6.53
3	4	8	4.30	-4.06	3	J	10	5.44	5.33
4	4	8	13.56	-13.44	4	J	10	5.31	-5.60
5	4	8	2.78	2.06	5	J	10	2.90	-2.43

H	K	L	FO	FC
1	1	10	4.73	5.23
3	1	10	4.83	4.93
4	1	10	2.60	2.29
5	1	10	3.85	3.47
0	2	10	6.17	6.09
1	2	10	4.83	-4.62
2	2	10	7.08	7.37
3	2	10	3.07	3.10
4	2	10	4.60	4.71
5	2	10	4.72	-4.57
1	3	10	4.90	-4.89
3	3	10	4.60	-4.43
4	3	10	2.19	-2.26
5	3	10	3.57	-3.56
0	4	10	6.45	-6.56
1	4	10	4.16	-3.95
2	4	10	5.97	-6.01
3	4	10	5.11	5.01
4	4	10	4.96	-5.11
1	5	10	4.29	4.20
3	5	10	4.32	4.35
4	5	10	2.14	2.23
5	5	10	3.13	3.12
0	6	10	5.76	5.52
1	6	10	3.50	-3.44
2	6	10	6.07	6.15
4	6	10	4.51	4.21
1	7	10	4.23	-4.29
3	7	10	4.13	-3.77
4	7	10	2.55	-1.86
0	8	10	5.81	-5.64
1	8	10	2.61	-2.44
2	3	10	5.30	-5.21
3	8	10	2.75	2.78
1	9	10	4.13	3.97
3	9	10	3.36	3.74
0	10	10	4.51	4.52
2	10	10	4.58	4.55

c) Strukturfaktoren des $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$

H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC
0	0	6	23.85	-24.81	-8	0	8	11.22	-11.01
0	0	8	12.90	13.11	-8	0	10	4.39	4.41
0	0	10	3.88	-4.11	-8	0	12	2.03	-1.77
2	0	0	13.75	-14.27	-10	0	2	10.83	-10.05
2	0	2	2.92	3.17	-10	0	4	16.13	15.65
2	0	4	2.56	2.59	-10	0	6	12.97	-12.87
2	0	6	9.83	-9.76	-10	0	8	11.76	12.17
2	0	8	7.37	7.32	-10	0	10	7.55	-8.01
2	0	10	5.24	-5.20	-12	0	2	21.31	-20.75
4	0	0	13.47	-12.50	-12	0	4	16.90	16.29
4	0	2	4.12	3.82	-12	0	6	6.72	-6.88
4	0	4	14.26	-13.96	-12	0	8	4.49	4.77
4	0	6	10.82	10.56	-12	0	10	1.62	-1.59
4	0	8	7.32	-7.31	-14	0	2	8.09	7.62
4	0	10	3.07	3.11	-14	0	4	8.86	-8.78
6	0	0	15.09	-15.15	-14	0	6	7.76	7.76
8	0	0	17.49	-16.54	-14	0	8	3.91	-4.11
8	0	2	4.62	4.65	-14	0	10	2.44	2.21
8	0	4	1.35	-1.88	-16	0	2	5.86	-5.84
8	0	6	2.63	2.63	-16	0	4	7.59	7.50
6	0	8	9.51	9.52	-16	0	6	8.09	-8.33
10	0	0	6.09	6.06	-16	0	8	6.96	6.92
10	0	2	2.99	3.06	-16	0	10	3.86	-4.22
10	0	4	2.52	-2.29	-18	0	2	5.34	-5.75
10	0	6	3.10	3.07	-18	0	4	2.61	3.27
12	0	0	20.74	20.56	-18	0	6	3.91	-3.31
12	0	2	16.65	-16.17	-20	0	2	2.30	2.56
12	0	4	13.82	14.05	-20	0	4	2.12	-2.69
12	0	6	7.75	-7.93	17	1	1	2.42	-2.72
14	0	0	7.89	-7.88	15	1	4	3.14	-3.09
14	0	2	3.16	3.59	15	1	3	7.39	-7.51
16	0	0	4.65	4.63	15	1	2	4.94	5.00
18	0	0	6.00	6.60	15	1	1	9.85	9.98
-2	0	2	21.22	23.93	15	1	0	5.00	-5.01
-2	0	4	24.26	-25.94	13	1	1	2.24	2.17
-2	0	6	16.08	16.39	11	1	3	2.98	3.43
-2	0	8	9.86	-9.68	11	1	2	3.19	-3.31
-2	0	10	5.88	5.79	11	1	1	8.77	-8.44
-4	0	2	7.49	-6.51	11	1	0	3.29	3.24
-4	0	4	17.47	17.86	9	1	8	2.69	-2.53
-4	0	6	13.55	-14.03	9	1	7	3.11	-7.31
-4	0	8	12.31	12.75	9	1	6	5.93	6.16
-4	0	10	7.62	-8.00	9	1	5	14.66	14.84
-6	0	0	21.41	-21.52	9	1	4	7.09	-6.82
-6	0	2	7.78	7.79	9	1	3	22.67	-22.25
-6	0	4	3.93	-3.55	9	1	2	13.94	13.36
-6	0	6	1.62	1.18	9	1	0	15.91	-14.82
-8	0	2	18.17	17.09	7	1	9	3.13	-2.84
-8	0	4	21.70	-21.05	7	1	8	1.56	1.51
-8	0	6	11.54	11.25	7	1	7	4.92	5.10

H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC
7	1	6	3.15	-3.25	-3	1	7	15.88	-15.79
7	1	5	7.39	-7.02	-3	1	8	4.56	-4.43
7	1	4	4.35	4.23	-3	1	9	6.32	6.40
7	1	3	3.44	3.07	-3	1	10	2.36	2.24
7	1	2	2.00	-1.53	-3	1	11	2.19	-2.14
7	1	1	2.72	-2.32	-5	1	1	24.71	-24.90
7	1	0	2.33	-2.21	-5	1	2	16.85	-16.02
5	1	9	3.92	3.99	-5	1	3	19.02	19.09
5	1	8	2.49	-2.43	-5	1	4	4.24	4.08
5	1	7	4.09	-3.92	-5	1	5	17.11	-17.14
5	1	6	1.62	1.45	-5	1	6	9.68	-9.44
5	1	5	1.68	1.32	-5	1	7	11.83	11.61
5	1	4	3.53	-3.49	-5	1	8	4.51	4.33
5	1	2	5.48	-5.21	-5	1	9	7.83	-7.72
5	1	1	9.21	-9.17	-5	1	10	2.30	-1.95
5	1	0	2.96	2.98	-5	1	11	2.69	2.97
3	1	10	2.36	1.97	-7	1	1	4.64	4.58
3	1	9	6.69	6.76	-7	1	2	1.79	1.66
3	1	8	3.42	-3.44	-7	1	3	12.21	-11.72
3	1	7	14.00	-14.05	-7	1	4	7.50	-7.21
3	1	6	9.79	9.93	-7	1	5	16.54	16.40
3	1	5	24.77	25.69	-7	1	6	8.14	7.87
3	1	4	16.92	-16.33	-7	1	7	12.32	-12.57
3	1	2	22.43	23.97	-7	1	8	5.24	-5.27
3	1	0	20.66	-20.40	-7	1	9	8.37	8.71
1	1	11	3.00	3.08	-7	1	10	3.72	3.70
1	1	10	2.57	-2.53	-7	1	11	5.97	-6.18
1	1	9	5.33	-6.01	-7	1	12	2.03	-2.18
1	1	8	3.86	3.69	-9	1	2	15.50	14.65
1	1	7	9.53	9.60	-9	1	4	9.24	-8.61
1	1	6	6.37	-6.23	-9	1	5	18.54	18.21
1	1	5	14.21	-14.14	-9	1	6	6.71	6.55
1	1	4	6.30	6.26	-9	1	7	8.98	-8.11
1	1	3	21.03	22.78	-9	1	8	3.86	-3.67
1	1	2	13.61	-13.69	-9	1	9	3.82	3.80
1	1	1	6.44	-6.75	-9	1	11	1.62	-1.11
1	1	0	3.15	3.55	-11	1	1	10.54	-10.19
-1	1	1	2.44	-2.62	-11	1	2	5.55	-5.27
-1	1	2	6.71	6.26	-11	1	3	12.06	11.40
-1	1	3	1.92	-1.40	-11	1	4	6.47	6.09
-1	1	4	1.20	-1.24	-11	1	5	11.48	-11.17
-1	1	5	10.65	10.74	-11	1	6	4.99	-4.97
-1	1	6	6.53	6.56	-11	1	7	8.73	8.84
-1	1	7	10.72	-10.33	-11	1	8	2.12	2.22
-1	1	8	4.92	-4.98	-11	1	9	3.67	-3.70
-1	1	9	7.40	7.71	-11	1	10	2.00	-1.65
-1	1	10	3.06	3.18	-11	1	11	2.32	2.15
-1	1	11	4.33	-4.34	-13	1	1	6.25	6.16
-3	1	4	14.34	-14.29	-13	1	2	4.79	4.52
-3	1	6	10.50	9.94	-13	1	3	10.73	-10.40

H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC
-13	1	4	4.31	-4.25	10	2	0	1.52	-1.21
-13	1	5	9.62	9.35	8	2	7	3.03	2.33
-13	1	6	5.63	5.49	8	2	5	1.61	-1.08
-13	1	7	8.94	-9.09	8	2	3	3.81	-3.77
-13	1	8	7.24	-3.20	8	2	2	6.01	-5.33
-13	1	9	7.19	7.50	8	2	1	4.31	3.70
-13	1	10	3.08	3.22	8	2	0	9.41	9.00
-13	1	11	3.37	-4.23	6	2	9	4.31	-4.22
-15	1	1	10.16	10.51	6	2	8	4.84	-5.34
-15	1	2	4.02	4.08	6	2	7	9.34	9.13
-15	1	3	8.89	-8.94	6	2	6	10.99	11.24
-15	1	4	4.81	-4.63	6	2	5	16.77	-16.58
-15	1	5	5.09	5.21	6	2	4	16.46	-16.26
-15	1	6	2.51	2.35	6	2	3	24.85	25.20
-15	1	7	3.15	-3.56	6	2	2	24.85	-25.22
-15	1	8	1.50	-0.45	4	2	10	2.32	-2.38
-17	1	1	3.55	-3.69	4	2	9	3.77	3.79
-17	1	2	2.46	-2.74	4	2	8	3.55	3.08
-17	1	3	4.99	5.22	4	2	7	7.41	-7.33
-17	1	4	2.18	1.85	4	2	6	6.44	-6.36
-17	1	5	4.21	-4.30	4	2	5	7.90	7.51
-17	1	6	1.87	-1.73	4	2	4	7.85	7.53
-17	1	7	2.14	2.33	4	2	3	9.11	-8.73
-17	1	9	1.85	-1.81	4	2	2	4.39	-4.16
-19	1	1	2.95	3.23	4	2	1	11.33	11.18
-19	1	2	1.94	2.37	4	2	0	1.63	-1.43
-19	1	3	3.56	-3.73	2	2	10	2.83	2.85
-19	1	4	1.73	-1.77	2	2	9	4.53	-4.65
-19	1	5	4.60	4.72	2	2	8	4.50	-4.57
-19	1	6	1.87	2.03	2	2	7	6.39	6.53
-19	1	7	4.19	-4.40	2	2	6	3.09	3.12
18	2	1	4.19	-4.37	2	2	5	7.09	-6.98
18	2	0	3.21	-3.43	2	2	3	4.73	4.50
16	2	1	1.84	-1.79	2	2	1	16.40	16.72
16	2	0	2.60	-2.52	2	2	0	2.54	3.12
14	2	2	3.53	-3.89	0	2	11	2.06	1.91
14	2	1	3.40	3.70	0	2	10	3.36	3.39
14	2	0	3.07	3.12	0	2	9	4.96	-4.33
12	2	6	4.92	5.17	0	2	8	7.34	-7.29
12	2	5	7.13	-7.35	0	2	7	13.11	13.19
12	2	4	7.01	-7.10	0	2	6	15.22	15.38
12	2	3	11.95	12.09	0	2	5	21.82	-22.57
12	2	2	16.62	10.33	0	2	4	21.60	-22.77
12	2	1	14.49	-13.95	-2	2	1	6.59	6.87
12	2	0	12.02	-11.60	-2	2	2	21.33	-23.60
10	2	7	2.14	-2.24	-2	2	3	16.70	-17.68
10	2	6	2.17	-2.11	-2	2	4	9.55	9.61
10	2	5	2.77	3.34	-2	2	5	15.46	15.53
10	2	3	3.15	-2.88	-2	2	6	9.39	-9.42
10	2	1	1.48	-1.28	-2	2	7	10.01	-9.39

H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC
-2	2	8	6.04	5.97	-12	2	7	5.02	4.97
-2	2	9	5.31	5.25	-12	2	8	3.58	-2.66
-2	2	10	3.31	-3.85	-12	2	9	2.05	-1.38
-2	2	11	2.73	-2.64	-14	2	1	6.35	6.23
-4	2	1	5.76	-5.44	-14	2	2	5.09	-5.07
-4	2	3	8.86	8.47	-14	2	3	6.74	-6.78
-4	2	4	6.33	-6.47	-14	2	4	5.88	5.64
-4	2	5	12.13	-12.34	-14	2	5	4.71	4.72
-4	2	6	10.84	10.73	-14	2	6	4.46	-4.51
-4	2	7	9.25	9.39	-14	2	7	4.80	-4.84
-4	2	8	6.13	-6.13	-14	2	8	2.21	1.98
-4	2	9	8.33	-8.60	-14	2	9	2.35	2.51
-4	2	10	4.19	4.19	-14	2	10	1.77	-1.50
-4	2	11	4.51	4.90	-16	2	1	3.20	-3.14
-6	2	4	18.67	-18.42	-16	2	2	5.01	4.89
-6	2	5	20.32	-20.63	-16	2	3	4.80	4.88
-6	2	6	12.74	12.57	-16	2	4	4.08	-3.89
-6	2	7	9.20	9.03	-16	2	5	6.91	-6.76
-6	2	8	5.66	-5.63	-16	2	6	5.05	4.82
-6	2	9	4.64	-4.57	-16	2	7	4.70	4.96
-6	2	10	2.18	2.21	-16	2	8	3.94	-4.03
-6	2	11	1.50	1.05	-16	2	9	4.03	-4.17
-8	2	1	13.66	12.39	-18	2	1	4.17	-4.62
-8	2	2	12.75	-12.18	-18	2	2	2.86	2.87
-8	2	3	14.61	-13.92	-18	2	3	4.14	4.13
-8	2	4	7.95	7.54	-18	2	4	2.33	-2.41
-8	2	5	13.53	12.33	-18	2	5	2.45	-2.49
-8	2	6	10.22	-10.14	-20	2	4	1.62	1.37
-8	2	7	7.61	-7.45	-20	2	5	2.03	2.11
-8	2	8	5.61	5.49	17	3	2	1.77	1.83
-8	2	9	4.36	4.37	17	3	0	3.45	-3.89
-8	2	10	2.46	-2.55	15	3	0	9.64	10.01
-8	2	11	2.55	-2.48	15	3	4	6.37	6.60
-10	2	1	5.71	-5.45	15	3	2	8.39	-8.61
-10	2	2	7.77	7.46	13	3	1	1.46	-1.36
-10	2	3	9.53	9.31	13	3	0	4.46	4.37
-10	2	4	9.53	-9.13	15	3	1	1.60	-1.32
-10	2	5	9.20	-9.09	11	3	4	1.94	-2.26
-10	2	6	8.47	8.23	11	3	3	1.54	-1.56
-10	2	7	11.41	11.51	11	3	2	2.50	2.74
-10	2	8	5.80	-5.71	11	3	1	2.21	2.19
-10	2	9	6.43	-6.85	11	3	0	9.42	-9.45
-10	2	10	5.04	5.17	9	3	8	5.63	5.63
-10	2	11	4.01	4.21	9	3	7	1.97	1.75
-12	2	1	16.08	-15.83	9	3	6	10.27	-10.12
-12	2	2	11.86	11.39	9	3	5	3.04	-3.20
-12	2	3	13.62	13.06	9	3	4	17.07	17.14
-12	2	4	8.94	-8.62	9	3	3	6.31	6.08
-12	2	5	9.08	-8.87	9	3	2	23.76	-23.74
-12	2	6	4.77	4.90	9	3	1	4.66	-4.52

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
7	3	8	4.29	-4.17	-5	3	6	13.66	13.37
7	3	6	5.01	4.77	-5	3	7	2.45	-2.44
7	3	4	6.31	-6.71	-5	3	8	8.54	-8.63
7	3	2	5.81	5.26	-5	3	9	2.05	1.79
7	3	0	3.92	4.00	-5	3	10	4.12	4.28
5	3	8	4.21	4.14	-7	3	2	7.57	-7.53
5	3	6	5.36	-5.13	-7	3	3	4.32	4.73
5	3	4	1.50	1.16	-7	3	4	14.29	14.01
5	3	3	3.34	-3.26	-7	3	5	2.15	-2.09
5	3	2	7.01	6.57	-7	3	6	11.46	-11.45
5	3	1	1.32	2.03	-7	3	7	1.33	1.73
5	3	0	10.58	-11.31	-7	3	8	12.26	12.42
3	3	10	3.84	-3.54	-7	3	9	2.25	-2.03
3	3	9	2.66	-2.36	-7	3	10	6.64	-7.00
3	3	8	9.26	9.42	-9	3	1	3.83	-3.85
3	3	7	4.71	4.54	-9	3	3	7.82	7.49
3	3	6	17.29	-17.26	-9	3	4	20.41	20.05
3	3	5	4.08	-4.10	-9	3	5	3.43	-3.41
3	3	3	9.85	9.68	-9	3	6	12.07	-11.73
3	3	1	13.86	-13.65	-9	3	7	1.75	1.26
1	3	10	3.54	3.73	-9	3	8	6.18	6.13
1	3	8	8.21	-8.33	-9	3	10	2.13	-1.56
1	3	7	2.23	-2.03	-11	3	1	4.01	3.72
1	3	6	11.85	11.63	-11	3	2	10.68	10.34
1	3	5	4.15	4.11	-11	3	3	2.03	-2.19
1	3	4	14.99	-15.02	-11	3	4	13.03	-12.67
1	3	2	10.33	10.35	-11	3	5	2.77	2.40
1	3	1	1.15	1.29	-11	3	6	7.49	7.23
1	3	0	17.08	-18.19	-11	3	7	1.82	-1.80
-1	3	1	3.74	3.62	-11	3	8	5.97	-6.21
-1	3	2	7.13	-6.33	-11	3	9	1.50	1.46
-1	3	4	9.26	9.10	-11	3	10	3.34	3.13
-1	3	5	1.52	-1.20	-13	3	1	3.24	-3.19
-1	3	6	10.18	-10.30	-13	3	2	6.11	-6.00
-1	3	7	1.50	1.13	-13	3	3	1.75	1.63
-1	3	8	8.16	8.48	-13	3	4	9.98	9.53
-1	3	10	6.07	-6.34	-13	3	5	2.42	-2.12
-3	3	1	10.62	-12.33	-13	3	6	10.49	-10.33
-3	3	3	4.49	4.63	-13	3	7	2.23	-2.41
-3	3	5	9.10	-8.56	-13	3	8	7.46	7.55
-3	3	6	19.23	-19.29	-13	3	10	4.88	-5.23
-3	3	7	4.44	4.44	-15	3	1	2.66	-2.63
-3	3	8	9.25	9.13	-15	3	2	9.03	-9.23
-3	3	9	1.66	-1.35	-15	3	4	7.24	7.52
-3	3	10	4.24	-3.86	-15	3	6	4.44	-4.55
-5	3	1	2.52	2.93	-17	3	2	3.31	4.03
-5	3	2	15.68	15.76	-17	3	4	3.45	-3.73
-5	3	3	8.09	-7.54	-17	3	6	3.61	3.80
-5	3	4	20.45	-20.40	-17	3	8	1.94	-2.16
-5	3	5	2.47	2.34	-19	3	2	3.43	-3.36

H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC
-19	3	4	4.62	4.67	2	4	6	1.22	-1.07
-19	3	6	3.82	-3.83	0	4	9	6.65	6.34
16	4	1	1.79	1.82	J	4	7	11.87	-11.82
14	4	3	2.21	2.17	0	4	6	3.59	3.49
14	4	1	4.06	-4.27	0	4	5	23.60	24.54
12	4	6	1.75	1.35	0	4	4	6.88	-6.53
12	4	5	7.42	7.42	0	4	2	10.53	10.16
12	4	4	2.33	-1.36	0	4	0	10.61	-10.59
12	4	3	11.18	-11.46	-2	4	1	14.31	-15.50
12	4	2	5.37	3.96	-2	4	2	7.69	-7.41
12	4	1	16.11	16.06	-2	4	3	14.16	14.41
12	4	6	4.42	-4.32	-2	4	5	13.33	-13.23
10	4	7	2.14	2.13	-2	4	6	5.04	-4.98
10	4	5	3.34	-3.34	-2	4	7	10.72	10.66
10	4	4	1.62	1.63	-2	4	9	6.07	-6.14
10	4	2	1.64	-1.72	-2	4	11	2.45	2.47
10	4	1	2.56	2.63	-4	4	1	5.38	5.43
8	4	8	1.79	-1.57	-4	4	2	3.48	3.22
8	4	7	1.75	-1.65	-4	4	3	6.26	-6.35
8	4	6	1.62	1.55	-4	4	4	2.86	-2.73
8	4	4	2.19	-2.18	-4	4	5	10.82	10.86
8	4	3	3.08	3.14	-4	4	6	3.31	3.43
8	4	2	1.44	-0.99	-4	4	7	10.23	-10.40
8	4	1	3.57	-3.13	-4	4	8	3.20	-3.25
6	4	9	4.32	4.35	-4	4	9	7.69	7.88
6	4	7	9.78	-9.95	-4	4	10	2.02	2.14
6	4	6	3.20	3.09	-4	4	11	4.42	-4.55
6	4	5	19.03	18.85	-6	4	2	12.03	11.82
6	4	4	3.55	-3.38	-6	4	4	3.09	-2.89
6	4	3	23.63	-23.56	-6	4	5	17.29	17.21
6	4	2	9.45	8.85	-6	4	6	4.43	3.66
6	4	6	5.75	-5.63	-6	4	7	11.44	-11.37
4	4	9	4.24	-4.36	-6	4	8	1.70	-0.95
4	4	7	5.65	5.59	-6	4	9	5.33	5.31
4	4	6	2.40	-2.46	-6	4	11	1.66	-1.11
4	4	5	3.25	-3.10	-8	4	1	10.87	-11.14
4	4	4	3.41	3.31	-8	4	2	3.38	-3.18
4	4	3	9.95	9.57	-8	4	3	13.40	13.03
4	4	2	2.80	-2.46	-8	4	4	3.53	3.13
4	4	1	5.93	-5.60	-8	4	5	13.82	-13.40
4	4	6	2.93	2.73	-8	4	6	2.24	-2.00
2	4	10	1.94	1.83	-8	4	7	8.45	8.40
2	4	9	5.29	4.94	-8	4	8	1.50	1.40
2	4	3	2.02	-2.21	-8	4	9	4.72	-4.65
2	4	7	5.43	-5.51	-8	4	11	2.63	2.56
2	4	6	3.62	3.58	-10	4	1	4.87	4.84
2	4	5	5.04	4.75	-10	4	3	9.26	-8.96
2	4	4	3.12	-3.25	-10	4	4	1.87	-1.83
2	4	3	2.85	-2.72	-10	4	5	12.03	11.59
2	4	1	7.66	-7.53	-10	4	6	3.34	3.34

H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC
-10	4	7	10.01	-10.04	7	5	5	2.94	3.24
-10	4	8	1.84	-1.87	7	5	4	2.83	2.69
-10	4	9	6.75	6.94	7	5	3	3.63	-3.48
-10	4	11	4.42	-4.62	7	5	2	2.11	-2.13
-12	4	1	14.03	14.59	7	5	1	3.49	3.42
-12	4	2	3.23	3.27	7	5	0	2.39	-2.47
-12	4	3	11.82	-11.74	5	5	9	2.32	-2.37
-12	4	4	4.06	-3.83	5	5	8	1.75	-1.57
-12	4	5	9.93	9.94	5	5	7	4.03	3.93
-12	4	6	1.64	1.26	5	5	6	2.15	1.89
-12	4	7	5.32	-5.36	5	5	5	3.20	-3.11
-14	4	1	5.65	-5.84	5	5	2	6.32	-6.16
-14	4	2	2.02	-1.31	5	5	1	2.55	2.34
-14	4	3	7.53	7.40	5	5	0	6.17	6.41
-14	4	4	1.54	0.81	3	5	9	2.69	-2.45
-14	4	5	5.39	-5.54	3	5	8	6.01	-5.89
-14	4	6	1.63	-1.53	3	5	7	6.50	6.37
-14	4	7	4.22	4.18	3	5	6	13.22	12.97
-14	4	9	2.45	-2.63	3	5	5	10.70	-10.32
-16	4	1	3.59	3.76	3	5	4	18.37	-18.07
-16	4	3	6.39	-6.26	3	5	3	17.65	17.16
-16	4	5	6.24	6.21	1	5	10	2.83	-2.58
-16	4	6	1.71	1.57	1	5	9	2.26	2.29
-16	4	7	5.28	-5.27	1	5	8	4.83	4.76
-16	4	9	4.42	4.44	1	5	7	5.95	-5.92
-18	4	1	3.88	4.14	1	5	6	7.66	-7.70
-18	4	3	3.99	-4.38	1	5	5	7.04	6.55
-18	4	5	2.42	2.59	1	5	4	6.03	5.77
17	5	0	2.33	2.59	1	5	3	8.24	-7.98
15	5	3	3.75	3.97	1	5	2	8.91	-8.74
15	5	2	5.33	5.46	1	5	1	3.14	3.21
15	5	1	4.71	-4.93	1	5	0	4.86	4.88
15	5	0	5.01	-5.32	-1	5	1	4.01	3.98
13	5	2	2.02	1.92	-1	5	3	5.07	5.04
13	5	0	3.12	-3.12	-1	5	4	6.03	-6.00
11	5	5	1.50	-0.71	-1	5	5	7.00	-7.06
11	5	4	1.94	1.96	-1	5	6	4.37	4.37
11	5	2	3.74	-3.77	-1	5	7	5.15	5.33
11	5	0	4.26	4.33	-1	5	8	4.12	-4.09
9	5	7	3.34	3.38	-1	5	9	4.47	-4.49
9	5	6	7.06	7.08	-1	5	10	3.46	3.70
9	5	5	6.25	-6.37	-3	5	1	23.67	-21.07
9	5	4	9.84	-9.87	-3	5	3	19.01	19.16
9	5	3	11.48	11.36	-3	5	4	19.34	-19.77
9	5	2	15.13	14.97	-3	5	5	12.43	-12.22
9	5	1	12.50	-12.01	-3	5	6	11.86	11.96
9	5	0	15.78	-15.54	-3	5	7	6.66	6.56
7	5	8	2.28	2.34	-3	5	8	6.73	-6.58
7	5	7	2.90	-3.11	-3	5	9	2.05	-1.97
7	5	6	2.61	-2.71	-3	5	10	3.14	3.95

H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC
-5	5	1	5.11	5.77	-13	5	9	3.35	-3.32
-5	5	2	9.46	-9.72	-13	5	10	2.99	3.13
-5	5	3	8.82	-8.46	-15	5	1	5.47	-5.81
-5	5	4	10.91	10.70	-15	5	2	5.10	5.29
-5	5	5	8.33	8.33	-15	5	3	4.75	4.93
-5	5	6	9.42	-9.41	-15	5	4	4.71	-4.55
-5	5	7	4.36	-4.31	-15	5	5	2.46	-2.55
-5	5	8	4.52	4.55	-15	5	6	2.22	2.36
-5	5	9	3.13	3.19	-15	5	7	1.70	1.95
-5	5	10	3.36	-3.21	-17	5	2	2.82	-2.71
-5	5	11	1.70	-1.44	-17	5	4	1.82	2.19
-7	5	1	3.06	-3.30	-17	5	5	2.30	2.13
-7	5	2	6.73	7.40	-17	5	6	2.03	-2.23
-7	5	3	5.79	5.66	16	6	1	2.03	-1.49
-7	5	4	5.41	-5.34	16	6	0	2.05	1.73
-7	5	5	5.90	-5.99	14	6	2	1.97	1.70
-7	5	6	8.36	8.14	14	6	1	1.77	1.64
-7	5	7	6.84	6.95	14	6	0	3.04	-3.22
-7	5	8	6.58	-6.52	12	6	5	2.99	-2.51
-7	5	9	4.72	-5.02	12	6	4	6.62	6.78
-7	5	10	4.12	4.35	12	6	3	3.84	3.81
-7	5	11	2.72	3.07	12	6	2	8.87	-9.01
-9	5	1	13.43	-14.29	12	6	1	4.15	-4.28
-9	5	2	14.12	15.33	12	6	0	10.62	11.16
-9	5	3	11.83	11.42	10	6	6	2.22	2.28
-9	5	4	11.30	-10.91	10	6	4	1.77	-2.06
-9	5	5	9.14	-8.80	10	6	1	2.46	-2.36
-9	5	6	8.17	8.03	10	6	0	1.66	1.55
-9	5	7	2.95	2.36	8	6	6	1.70	-1.64
-9	5	8	3.65	-3.88	8	6	5	1.58	1.69
-9	5	9	1.89	-1.64	8	6	3	3.46	-3.34
-9	5	10	1.73	1.39	8	6	2	1.90	1.91
-11	5	1	5.16	5.17	8	6	1	3.10	2.95
-11	5	2	8.57	-9.01	8	6	0	6.98	-7.24
-11	5	3	5.48	-5.58	6	6	8	4.43	4.35
-11	5	4	6.56	6.32	6	6	7	4.42	4.23
-11	5	5	4.14	3.31	6	6	6	8.40	-8.35
-11	5	6	4.91	-5.10	6	6	5	5.61	-5.45
-11	5	7	3.89	-3.98	6	6	4	15.31	14.93
-11	5	8	3.65	3.65	6	6	3	9.05	8.83
-11	5	9	1.87	1.93	6	6	2	19.19	-18.62
-11	5	10	2.21	-2.19	6	6	1	9.28	-9.10
-13	5	1	1.97	-1.96	6	6	0	21.52	22.93
-13	5	2	4.78	4.58	4	6	9	1.69	1.29
-13	5	3	3.71	3.49	4	6	8	3.61	-3.69
-13	5	4	6.25	-6.03	4	6	7	2.22	-2.06
-13	5	5	4.70	-4.55	4	6	6	4.90	4.96
-13	5	6	6.61	6.54	4	6	4	7.55	-7.64
-13	5	7	4.66	4.33	4	6	3	1.94	-1.64
-13	5	8	4.63	-4.58	4	6	2	4.15	3.95

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
4	6	1	1.50	1.28	-8	6	7	2.26	-2.21
2	6	8	4.75	4.90	-8	6	8	4.65	-4.76
2	6	6	4.70	-4.73	-8	6	9	2.22	2.06
2	6	4	2.61	2.64	-8	6	10	1.87	1.90
2	6	3	2.25	-2.22	-10	6	1	3.54	-3.80
2	6	2	1.30	-1.35	-10	6	2	3.88	-3.97
2	6	1	3.83	3.79	-10	6	3	1.37	1.34
2	5	0	6.15	-5.84	-10	6	4	8.27	7.95
0	6	10	2.25	-2.26	-10	6	5	3.36	-3.67
0	6	9	2.61	-2.80	-10	6	6	6.85	-6.75
0	6	8	5.91	5.79	-10	6	7	3.48	3.30
0	6	7	4.86	4.90	-10	6	8	5.71	5.91
0	6	6	10.93	-10.69	-10	6	9	2.35	-2.15
0	6	5	9.09	-8.84	-10	6	10	4.25	-4.23
0	6	4	20.33	20.55	-12	6	1	3.33	-3.96
0	6	3	11.03	11.12	-12	6	2	9.44	-9.69
0	6	2	24.06	-24.93	-12	6	3	3.43	3.46
0	6	1	12.83	-13.64	-12	6	4	7.65	7.80
-2	6	1	3.73	3.93	-12	6	5	3.07	-2.90
-2	6	2	9.69	9.74	-12	6	6	4.66	-4.66
-2	6	3	2.84	-2.66	-12	6	7	1.60	1.39
-2	6	4	9.95	-9.91	-12	6	8	1.94	2.06
-2	6	5	4.96	4.83	-14	6	1	3.52	3.45
-2	6	6	7.42	7.23	-14	6	2	3.53	3.61
-2	6	7	3.70	-3.70	-14	6	3	1.89	-1.72
-2	6	8	5.52	-5.65	-14	6	4	4.60	-4.82
-2	6	10	2.72	2.65	-14	6	5	2.02	1.69
-4	6	2	2.83	-2.90	-14	6	6	3.35	3.41
-4	6	3	5.32	5.05	-14	6	7	1.64	-1.54
-4	6	4	6.82	6.89	-14	6	8	2.05	-1.92
-4	6	6	8.43	-8.30	-14	6	9	1.68	1.03
-4	6	7	2.30	2.20	-16	6	1	1.60	-1.62
-4	6	8	6.56	6.90	-16	6	2	2.93	-3.08
-4	6	9	1.82	-2.10	-16	6	3	2.44	2.39
-4	6	10	3.72	-4.18	-16	6	4	4.00	3.38
-6	6	1	9.77	-10.86	-16	6	5	2.63	-2.49
-6	6	2	17.59	-21.04	-16	6	6	4.05	-3.85
-6	6	3	8.95	8.68	-16	6	7	1.90	1.85
-6	6	4	15.45	15.34	-18	6	4	2.18	2.45
-6	6	5	5.82	-5.76	15	7	1	5.17	5.37
-6	6	6	9.63	-9.47	13	7	1	1.54	0.98
-6	6	7	4.44	4.26	11	7	3	1.63	1.50
-6	6	8	4.69	4.54	11	7	1	4.13	-4.16
-6	6	9	2.06	-2.07	9	7	5	7.94	7.85
-8	6	1	2.75	3.01	9	7	3	10.96	-10.96
-8	6	2	6.12	6.80	9	7	1	14.12	13.98
-8	6	3	6.32	-6.46	9	7	0	1.39	1.11
-8	6	4	8.77	-8.63	7	7	7	2.61	2.61
-3	6	5	3.96	3.63	7	7	5	3.46	-3.59
-8	6	6	7.37	6.75	7	7	3	1.94	2.08

H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC
7	7	2	1.73	-1.76	-11	7	1	4.56	-4.75
7	7	0	1.71	1.76	-11	7	3	5.49	5.53
5	7	7	2.05	-2.07	-11	7	5	5.91	-5.74
5	7	6	1.73	1.77	-11	7	7	3.63	3.37
5	7	4	2.19	-2.21	-11	7	9	1.84	-2.09
5	7	2	1.44	0.98	-13	7	1	3.25	3.29
5	7	1	4.03	-3.33	-13	7	3	4.91	-4.96
5	7	0	3.06	-3.16	-13	7	4	1.54	1.21
3	7	7	7.36	-7.09	-13	7	5	5.09	4.39
3	7	5	13.15	12.87	-13	7	7	4.70	-4.74
3	7	4	1.92	1.72	-15	7	1	5.25	5.49
3	7	3	19.10	-18.73	-15	7	3	4.33	-4.57
3	7	2	1.87	1.57	-15	7	5	3.01	3.14
3	7	1	23.04	23.31	-15	7	7	1.66	-1.65
1	7	9	3.37	-3.33	-17	7	3	2.59	2.61
1	7	7	4.32	4.57	14	8	0	2.29	2.31
1	7	5	7.48	-7.37	12	8	3	2.77	2.84
1	7	3	7.25	7.20	12	8	2	5.45	5.52
1	7	1	4.73	-4.78	12	8	1	2.72	-3.14
-1	7	3	1.82	-1.99	12	8	0	5.03	-5.77
-1	7	4	1.48	-1.13	10	8	3	1.64	-1.42
-1	7	5	4.37	4.92	10	8	0	1.64	-1.60
-1	7	6	2.06	2.36	8	8	5	1.62	-1.58
-1	7	7	5.53	-5.66	8	8	2	2.54	-2.43
-1	7	9	4.05	4.18	8	8	0	3.99	3.93
-3	7	1	21.96	23.63	6	8	6	5.80	5.72
-3	7	2	1.35	-0.74	6	8	5	2.88	-2.92
-3	7	3	18.85	-19.19	6	8	4	9.41	-9.05
-3	7	4	2.24	1.24	6	8	3	5.95	5.66
-3	7	5	13.47	13.45	6	8	2	13.97	13.45
-3	7	7	7.73	-7.69	6	8	1	6.79	-6.70
-3	7	8	1.66	1.48	6	8	0	12.70	-12.35
-3	7	9	3.66	3.39	4	8	7	1.90	-1.95
-5	7	1	3.00	-3.03	4	8	6	3.67	-3.75
-5	7	2	1.70	-1.64	4	8	5	2.56	2.48
-5	7	3	8.75	8.68	4	8	4	2.06	2.32
-5	7	5	6.98	-7.30	4	8	3	2.67	-2.66
-5	7	7	5.95	6.10	4	8	2	2.50	-2.24
-5	7	9	3.51	-3.67	4	8	1	1.41	1.27
-7	7	1	1.87	1.95	2	8	8	1.97	-2.00
-7	7	3	5.70	-5.59	2	8	7	2.89	2.94
-7	7	4	1.46	-1.08	2	8	6	2.06	2.17
-7	7	5	7.96	7.82	2	8	5	2.44	-2.32
-7	7	7	6.08	-6.17	2	8	4	1.37	-0.88
-7	7	9	4.68	4.87	2	8	3	1.83	1.94
-9	7	1	13.06	13.72	2	8	2	1.30	-1.94
-9	7	3	12.40	-12.45	2	8	0	3.23	2.81
-9	7	4	1.43	-1.28	0	8	8	4.74	-4.58
-9	7	5	8.36	8.16	0	8	7	2.15	2.27
-9	7	7	4.50	-4.62	0	8	6	8.95	8.75

H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC
0	8	5	3.82	-3.72	-12	3	3	2.17	-1.55
0	8	4	11.02	-10.57	-14	9	2	2.63	-2.83
0	3	3	6.59	6.49	-14	9	4	2.19	2.61
0	3	2	16.02	16.74	-14	8	6	2.25	-2.27
0	8	1	8.25	-8.77	11	9	3	1.73	-1.38
0	8	0	16.41	-18.00	11	9	1	1.77	2.34
-2	3	1	1.62	1.40	11	9	0	1.85	-1.79
-2	3	2	4.73	-5.12	9	9	4	4.56	4.53
-2	3	3	3.66	-3.87	9	9	3	4.51	4.39
-2	8	4	6.70	6.54	9	9	2	6.05	-5.82
-2	8	5	2.41	2.61	9	9	1	4.59	-4.46
-2	3	6	4.75	-4.73	9	9	0	7.28	7.45
-2	8	7	1.95	-2.02	7	9	4	2.29	-2.34
-2	8	8	2.96	2.94	5	9	6	1.84	-1.63
-4	8	2	1.89	1.72	5	9	4	1.60	1.43
-4	3	3	1.84	1.74	5	9	3	1.52	-1.37
-4	3	4	4.13	-4.18	5	9	1	1.35	1.34
-4	8	5	3.45	-3.53	5	9	0	2.98	-2.33
-4	3	6	4.40	4.44	3	9	7	3.37	3.41
-4	3	7	3.09	3.08	3	9	6	4.31	-4.15
-4	8	8	3.20	-3.24	3	9	5	4.34	-4.75
-4	3	9	2.25	-2.16	3	9	4	7.82	7.65
-6	3	1	6.17	-6.51	3	9	3	7.81	7.52
-6	8	2	10.87	11.36	3	9	2	9.24	-9.27
-6	8	3	5.58	5.66	3	9	1	8.31	-8.12
-6	3	4	11.05	-11.94	3	9	0	10.98	11.05
-6	8	5	4.35	-4.10	1	9	7	2.12	-1.53
-6	3	6	6.44	6.45	1	9	6	2.67	2.50
-6	3	8	2.72	-2.86	1	9	5	2.17	2.31
-8	8	1	2.15	2.25	1	9	4	3.91	-4.18
-8	3	2	6.12	-6.33	1	9	3	2.51	-2.36
-8	3	3	1.52	-1.79	1	9	2	3.33	3.35
-8	8	4	4.70	4.50	1	9	1	1.60	1.10
-8	8	5	2.40	2.22	-1	9	2	1.58	-1.13
-8	3	6	4.38	-4.45	-1	9	4	2.15	2.22
-8	3	7	1.68	-1.72	-1	9	6	3.41	-3.41
-8	3	8	2.90	2.89	-1	9	7	1.71	1.66
-10	8	2	4.41	4.45	-1	9	8	3.29	3.22
-10	3	3	1.37	1.32	-3	9	1	8.52	-8.61
-10	3	4	4.36	-4.05	-3	9	2	9.93	-10.10
-10	3	5	2.18	-2.02	-3	9	3	6.50	6.34
-10	8	6	4.25	4.30	-3	9	4	7.83	7.65
-10	3	7	2.03	2.34	-3	9	5	5.93	-5.68
-10	8	8	3.95	-3.82	-3	9	6	3.97	-4.07
-12	3	1	3.80	-4.20	-3	9	7	3.50	3.48
-12	8	2	6.50	6.90	-3	9	8	2.66	2.20
-12	3	3	3.03	3.27	-5	9	1	3.62	3.57
-12	3	4	5.11	-4.38	-5	9	2	3.35	3.44
-12	8	5	2.11	-1.98	-5	9	3	3.64	-3.57
-12	8	6	2.47	2.51	-5	9	4	3.76	-3.52

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-5	9	5	2.32	2.03	0	10	0	2.45	2.36
-5	9	6	3.05	3.17	-2	10	1	2.41	-2.57
-5	9	7	2.77	-2.55	-2	10	3	3.10	3.20
-5	9	8	2.24	-2.34	-2	10	5	3.55	-3.64
-7	9	2	1.82	-1.25	-2	10	7	2.61	2.39
-7	9	3	2.42	2.48	-4	10	3	2.49	-2.55
-7	9	4	3.53	3.52	-4	10	5	2.65	2.86
-7	9	5	2.86	-2.66	-4	10	7	2.86	-2.82
-7	9	6	3.82	-3.80	-6	10	1	7.86	7.90
-7	9	7	1.89	1.85	-6	10	3	6.93	-7.04
-7	9	8	2.70	2.94	-6	10	4	1.70	1.64
-9	9	1	4.49	-4.60	-6	10	5	4.81	4.83
-9	9	2	5.86	-6.42	-6	10	6	1.77	-1.10
-9	9	3	5.51	4.68	-6	10	7	2.93	-2.72
-9	9	4	4.82	4.71	-8	10	1	2.41	-2.32
-9	9	5	3.33	-2.90	-8	10	2	1.44	0.70
-9	9	6	2.98	-3.14	-8	10	3	3.67	3.47
-9	9	7	1.92	1.84	-8	10	5	2.57	-2.72
-11	9	1	1.95	2.28	-8	10	7	1.79	1.98
-11	9	2	2.19	1.33	-10	10	1	1.94	1.63
-11	9	3	1.84	-1.78	-10	10	3	2.24	-2.19
-11	9	4	2.75	-2.78	-10	10	5	3.04	2.83
-11	9	5	2.29	2.41	-12	10	1	3.55	4.08
-11	9	6	1.94	2.21	-12	10	3	3.33	-3.75
-11	9	7	1.70	-1.48	-12	10	5	2.44	2.40
-13	9	1	2.30	-2.09	9	11	0	4.36	-4.34
-13	9	2	1.62	-1.60	5	11	0	1.66	1.62
-13	9	3	2.03	2.18	3	11	4	5.00	-4.75
-13	9	4	2.40	2.53	3	11	3	1.60	1.35
-13	9	5	2.03	-1.97	3	11	2	6.36	6.67
-13	9	6	2.45	-2.15	3	11	1	2.28	-0.98
8	10	1	1.64	-1.50	3	11	0	7.28	-6.87
8	10	0	2.11	-1.97	1	11	4	2.00	1.71
6	10	5	4.27	4.47	1	11	2	2.03	-1.73
6	10	4	1.90	1.73	-1	11	4	1.84	-1.55
6	10	3	6.79	-6.71	-1	11	6	1.60	1.49
6	10	2	1.56	-1.39	-3	11	1	1.95	-2.03
6	10	1	8.43	8.27	-3	11	2	6.84	6.48
6	10	0	1.95	1.76	-3	11	3	1.90	1.81
4	10	5	2.46	-2.39	-3	11	4	5.20	-5.10
4	10	3	1.92	1.82	-3	11	6	3.16	3.28
2	10	5	2.24	2.09	-5	11	2	2.28	-2.13
2	10	4	1.62	-1.40	-5	11	4	2.82	2.65
0	10	7	3.63	-3.40	-5	11	6	2.19	-2.10
0	10	6	2.14	-1.58	-7	11	2	1.84	1.78
0	10	5	6.23	6.07	-7	11	4	2.15	-1.72
0	10	4	2.21	1.89	-9	11	1	1.97	-1.70
0	10	3	7.93	-8.03	-9	11	2	3.86	4.11
0	10	2	2.44	-2.17	-9	11	4	3.21	-3.15
0	10	1	10.24	10.53	6	12	1	3.19	-2.92

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
6	12	0	3.37	3.10	0	0	2	33.42	-43.81
0	12	4	2.24	2.43	0	0	4	35.36	37.50
0	12	3	3.78	3.81	6	0	0	40.59	40.91
0	12	2	3.12	-3.12	6	0	2	33.93	-39.03
0	12	1	4.02	-3.77	6	0	4	29.42	26.18
0	12	0	3.20	3.11	-6	0	2	39.14	-38.10
-6	12	1	3.63	-3.57	-6	0	4	33.97	31.70
-6	12	2	2.55	-2.61	9	1	1	27.14	22.94
-6	12	3	2.73	2.67	3	1	3	34.96	-34.99
					3	1	1	41.25	53.89
					-3	1	1	38.44	45.04
					-3	1	2	31.46	31.84
					-3	1	3	37.14	-40.80
					-3	1	5	26.37	24.20
					-9	1	1	30.26	26.24
					-9	1	3	25.23	-21.33
					6	2	2	26.27	22.75
					6	2	1	33.16	-30.82
					0	2	3	33.38	34.84
					0	2	2	32.07	35.33
					0	2	1	34.47	-43.01
					0	2	0	25.85	-31.77
					-6	2	1	33.46	-30.82
					-6	2	2	28.65	25.27
					-6	2	3	28.24	25.00
					9	3	0	27.90	24.64
					3	3	4	31.59	29.10
					3	3	2	35.12	-34.10
					3	3	0	40.84	48.96
					-3	3	2	37.00	-39.97
					-3	3	4	30.86	29.66
					-9	3	2	25.92	-22.09
					6	4	1	31.06	28.22
					0	4	3	35.72	-35.18
					0	4	1	34.31	37.63
					-6	4	1	30.33	32.47
					-6	4	3	27.92	-24.81
					3	5	2	25.91	23.06
					3	5	1	25.57	-22.20
					3	5	0	25.00	-22.39
					-3	5	2	26.54	25.27
					0	6	0	26.69	26.87

d) Strukturfaktoren des $Tl_2Zn(CN)_4$

H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC
4	0	0	3.56	0.47	13	7	1	2.47	2.56
8	0	0	19.11	22.16	17	7	1	2.88	2.52
10	0	0	7.03	7.31	21	7	1	2.26	1.90
14	0	0	8.05	8.03	25	7	1	1.81	1.70
16	0	0	9.87	9.74	11	9	1	3.49	3.27
18	0	0	9.14	9.94	15	9	1	3.04	2.77
22	0	0	8.03	7.53	21	9	1	2.77	1.63
24	0	0	2.35	3.22	23	9	1	2.22	1.31
26	0	0	7.55	8.46	27	9	1	2.51	1.12
4	4	0	5.73	4.62	11	13	1	7.49	7.42
12	4	0	7.07	6.45	15	11	1	2.40	1.25
14	4	0	1.93	2.19	17	11	1	3.52	3.53
18	4	0	2.11	2.07	19	11	1	1.82	1.11
8	6	0	1.25	1.38	21	11	1	3.32	3.54
10	6	0	2.56	2.15	23	11	1	3.17	1.86
12	6	0	3.00	2.61	25	11	1	2.28	1.71
18	6	0	2.33	1.88	15	13	1	2.89	3.27
8	8	0	21.20	21.77	19	13	1	4.34	4.28
10	8	0	4.32	3.86	25	13	1	1.94	1.26
14	8	0	4.62	4.33	15	11	1	2.57	1.25
18	8	0	7.89	8.00	15	13	1	2.99	3.27
22	8	0	6.55	6.12	17	15	1	3.39	3.23
26	8	0	4.10	5.36	25	15	1	2.36	1.63
12	10	0	3.99	4.37	21	19	1	1.90	2.12
14	10	0	4.14	3.57	2	2	2	9.79	10.60
22	10	0	1.85	1.83	6	2	2	16.59	18.18
24	10	0	2.11	0.40	8	2	2	3.31	3.53
18	12	0	2.42	2.14	10	2	2	9.89	9.94
20	12	0	4.63	4.35	12	2	2	4.24	4.28
18	14	0	3.63	3.69	14	2	2	3.48	3.23
16	16	0	3.33	3.23	16	2	2	6.43	6.70
22	18	0	3.47	3.55	18	2	2	2.41	1.95
5	3	1	5.80	6.22	20	2	2	7.08	6.99
7	3	1	6.75	6.64	22	2	2	2.33	2.36
9	3	1	6.27	5.99	24	2	2	4.92	5.53
11	3	1	4.03	4.14	28	2	2	3.61	3.77
13	3	1	6.89	6.82	10	4	2	2.33	2.29
15	3	1	5.24	4.82	12	4	2	2.15	1.77
17	3	1	4.67	4.28	26	4	2	2.12	0.50
19	3	1	2.61	2.61	6	6	2	6.99	6.77
21	3	1	2.84	2.72	8	6	2	4.26	3.70
7	5	1	6.76	6.46	10	6	2	6.13	5.50
9	5	1	4.78	4.35	12	6	2	4.33	5.11
11	5	1	8.13	8.15	14	6	2	6.05	5.65
13	5	1	3.08	2.81	16	6	2	5.94	5.84
15	5	1	5.88	5.78	18	6	2	5.06	4.73
17	5	1	2.29	2.21	20	6	2	5.13	5.17
19	5	1	4.43	4.51	22	6	2	1.80	2.70
27	5	1	2.84	0.71	24	6	2	4.79	4.88
11	7	1	2.37	2.02	28	6	2	4.13	4.07

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
8	8	2	3.67	3.42	6	4	4	3.71	3.48
10	8	2	2.00	2.37	8	4	4	6.62	6.18
14	8	2	2.25	1.63	10	4	4	4.38	4.76
16	8	2	3.07	2.79	12	4	4	11.18	10.06
28	8	2	2.35	0.36	14	4	4	8.10	8.22
10	10	2	1.85	1.93	16	4	4	3.02	2.86
12	10	2	4.64	4.41	18	4	4	8.14	7.68
14	10	2	7.87	7.25	20	4	4	2.38	1.33
16	10	2	4.52	4.33	22	4	4	7.51	8.26
20	10	2	2.83	3.23	24	4	4	3.34	3.33
24	10	2	2.83	3.11	26	4	4	5.67	5.56
12	12	2	4.21	3.87	28	4	4	2.28	1.86
14	12	2	2.06	2.18	6	6	4	2.60	2.42
18	12	2	2.33	2.37	8	6	4	2.97	3.33
20	12	2	3.37	3.54	10	6	4	2.83	3.01
16	14	2	2.83	2.78	12	6	4	2.61	2.10
20	14	2	2.83	2.82	14	6	4	2.03	1.87
26	14	2	1.30	2.01	16	6	4	1.95	2.65
16	16	2	4.45	4.53	18	6	4	1.98	1.84
24	16	2	3.74	3.71	24	6	4	2.73	0.82
20	20	2	3.86	4.39	8	8	4	5.33	5.30
7	5	3	4.05	4.13	10	8	4	2.82	4.01
9	5	3	2.83	2.76	12	8	4	1.89	1.92
21	5	3	2.47	2.08	14	8	4	3.15	3.44
25	5	3	2.15	1.93	16	8	4	4.40	4.06
9	7	3	9.33	9.36	20	8	4	3.41	3.63
11	7	3	2.33	1.37	24	8	4	2.24	1.93
13	7	3	5.57	5.46	10	10	4	2.57	2.87
15	7	3	2.09	1.31	12	10	4	2.66	2.75
17	7	3	5.66	5.77	14	10	4	3.54	3.59
21	7	3	2.97	2.34	16	10	4	2.61	2.44
23	7	3	2.35	0.86	18	10	4	2.26	1.89
11	9	3	3.55	3.48	20	10	4	1.80	0.41
13	9	3	2.65	2.27	22	10	4	2.33	2.26
15	9	3	6.30	6.26	12	12	4	6.33	5.21
17	9	3	2.36	1.64	14	12	4	4.64	4.39
19	9	3	3.11	3.67	16	12	4	4.53	4.80
23	9	3	2.26	2.21	18	12	4	3.67	3.34
25	9	3	2.47	1.58	22	12	4	3.45	3.88
13	11	3	2.33	2.39	24	12	4	2.51	1.34
21	11	3	2.62	1.89	26	12	4	2.89	2.59
23	11	3	2.46	1.16	16	14	4	3.15	3.26
19	13	3	2.59	2.77	18	14	4	4.05	3.96
21	13	3	1.82	1.73	16	16	4	3.74	3.50
23	13	3	2.92	2.40	20	16	4	1.95	1.67
17	15	3	3.99	4.20	22	13	4	3.35	3.26
19	17	3	2.03	2.43	9	7	5	8.33	7.95
21	17	3	1.85	1.72	11	7	5	5.29	4.65
21	19	3	1.82	1.66	13	7	5	3.14	3.14
4	4	4	17.85	19.60	15	7	5	2.51	2.58

H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC
17	7	5	4.09	4.30	18	14	6	3.13	3.46
19	7	5	3.21	2.41	22	14	6	2.37	3.65
21	7	5	2.90	2.43	16	16	6	3.39	3.46
23	7	5	2.41	1.79	18	16	6	2.06	1.85
11	9	5	4.66	4.40	22	16	6	2.65	1.75
15	9	5	6.21	6.02	13	13	6	2.62	3.20
19	9	5	3.12	3.18	20	20	6	3.79	4.20
23	9	5	2.60	2.21	11	9	7	3.26	3.29
25	9	5	3.51	1.43	13	9	7	2.03	1.61
13	11	5	2.61	2.41	15	9	7	2.55	2.50
17	11	5	2.67	2.52	17	9	7	2.51	2.16
21	11	5	3.24	2.81	19	9	7	1.94	2.49
23	11	5	3.05	2.95	21	9	7	3.01	3.14
25	11	5	1.82	2.80	27	9	7	2.75	2.43
15	13	5	2.12	1.96	13	11	7	5.32	4.79
17	15	5	3.34	3.67	17	11	7	2.02	2.41
21	15	5	1.77	2.19	21	11	7	2.12	2.47
23	17	5	3.17	1.52	15	13	7	2.42	2.35
21	19	5	2.44	1.66	19	13	7	3.00	2.53
6	6	6	8.32	8.21	23	13	7	2.62	2.30
8	6	6	3.28	3.28	17	15	7	2.14	2.01
10	6	6	11.32	10.83	19	17	7	2.26	2.03
12	6	6	3.93	3.96	21	17	7	2.35	2.71
14	6	6	4.09	3.96	8	8	8	7.75	7.05
16	6	6	4.67	4.86	10	8	8	5.17	4.77
20	6	6	5.01	4.69	12	8	8	4.05	3.77
24	6	6	3.42	3.02	14	8	8	4.66	4.62
28	6	6	1.80	2.42	16	8	8	6.44	5.99
8	8	6	2.81	2.82	18	8	8	4.91	5.19
10	8	6	4.05	3.85	20	8	8	2.23	3.26
12	8	6	2.95	2.96	22	8	8	3.61	3.76
14	8	6	3.96	4.03	24	8	8	2.30	2.56
16	8	6	3.03	2.75	26	8	8	3.81	4.36
18	8	6	2.25	1.78	10	10	8	2.81	3.72
20	8	6	2.37	1.63	12	10	8	3.43	3.89
22	8	6	2.00	1.76	14	10	8	3.80	3.19
26	8	6	2.37	0.69	16	10	8	3.06	2.63
10	10	6	8.53	8.16	20	10	8	2.21	2.66
12	10	6	3.23	3.33	24	10	8	1.87	0.85
14	10	6	2.24	2.10	26	10	8	2.52	1.39
16	10	6	4.86	4.71	12	12	8	7.20	6.95
20	10	6	4.25	4.38	14	12	8	3.49	3.77
22	10	6	2.94	2.92	16	12	8	3.19	3.52
24	10	6	3.51	3.64	18	12	8	2.69	3.07
26	10	6	2.47	2.75	14	14	8	3.44	3.41
12	12	6	4.87	4.52	16	14	8	2.30	1.78
14	12	6	3.26	3.47	18	14	8	3.45	3.32
16	12	6	2.11	2.36	20	14	8	2.05	2.04
20	12	6	3.46	3.05	22	14	8	1.79	2.21
16	14	6	2.46	2.58	16	16	8	1.94	1.36

H	K	L	F0	FC
18	16	8	2.76	2.45
20	16	8	2.41	2.40
22	16	8	1.97	1.66
18	18	8	1.84	2.45
20	18	8	1.77	1.46
22	18	8	2.32	2.27
13	11	9	3.01	2.71
15	11	9	1.85	1.29
17	11	9	2.03	2.09
19	11	9	1.94	1.94
19	13	9	2.29	1.77
17	15	9	2.29	1.95
19	15	9	2.15	2.06
21	15	9	2.74	2.74
12	10	10	4.83	4.98
14	10	10	2.94	1.97
18	10	10	4.75	4.96
20	10	10	2.83	2.51
22	10	10	2.44	2.25
12	12	10	2.99	3.16
14	12	10	3.23	3.38
16	12	10	2.83	3.51
18	12	10	2.88	3.02
20	12	10	2.14	1.35
14	14	10	4.58	4.58
16	14	10	2.95	2.93
18	14	10	4.25	4.41
16	16	10	3.39	3.26
18	16	10	2.50	2.19

11.13. Durchführung der Berechnungen

Die im Verlauf dieser Arbeit benötigten Berechnungen wurden an der Rechenanlage CD 3300 der Fa. Control Data im Rechenzentrum der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Folgende Rechenprogramme standen zur Verfügung:

- 1) Umrechnung der beobachteten Intensitäten aus Weißenberg-Aufnahmen in F^2 -Werte.
- 2) Programm POWDER zur Auswertung von Pulveraufnahmen.
- 3) Mittelung und Absorptionskorrektur für kugelförmige Kristalle im monoklinen System.
- 4) Absorptionskorrektur kugelförmiger Proben.
- 5) Programm DIFFAUS zur Korrektur von Daten vom Vierkreisdiffraktometer.
- 6) Programm für dreidimensionale PATTERSON- und FOURIER-Synthesen Version A und B.
- 7) Full-Matrix-Least-Squares-Programm für isotrope und anisotrope Eingabe.
- 8) Abstände- und Winkelprogramm.
- 9) Programm MABE zur Berechnung der besten Ebene.

Programmautoren:

- 1) Prof. Dr. H. G. v. SCHNERING, Universität Münster
- 2) Dr. M. DRÄGER, Universität Mainz
- 3)-5) Dipl. Chem. D. MESSER, Universität Erlangen-Nürnberg
- 5)-9) Prof. Dr. H. BURZLAFF und Dr. R. BÖHME,
Universität Erlangen-Nürnberg

Für die Überlassung der Rechenprogramme danke ich den genannten Autoren.

Weiterhin wurden vom Verfasser dieser Arbeit folgende Programme erstellt:

- 10) Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe im orthorhombischen System
- 11) Permutation von hkl- Werten im kubischen System

Den Herren des Rechenzentrums der Universität Erlangen - Nürnberg danke ich für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit und für die Unterstützung bei der Durchführung der Berechnungen.

12. Literaturverzeichnis

- 1) R. C. AGGARWAL u. R. C. MEHROTRA,
Z. anorg. allg. Chem. 297, 65 (1958).
- 2) A. K. AGRAWAL u. R. C. MEHROTRA,
Z. anorg. allg. Chem. 317, 343 (1962).
- 3) A. K. AGRAWAL u. R. C. MEHROTRA,
J. prakt. Chem. 20 (5-6), 291 (1963).
- 4) V. ALBANO, P. L. BELLON u. V. SCATTURIN,
Chem. Commun. 1966, 507.
- 5) W. H. BAUR,
Acta Cryst. 11, 488 (1958).
- 6) H. A. BENT,
Chem. Reviews 61, 275 (1961).
- 7) J. M. BIJVOET, A. CLAASSEN u. A. KARSSSEN,
Proc. Kon. nederl. Akad. Wetensch. 29, 529 (1926).
- 8) J. M. BIJVOET u. J. A. LELY,
Recueil Trav. chim. Pays-Bas 59, 908 (1940).
- 9) A. D. BOOTH,
Fourier Technique in X-Ray Organic Structure Analysis,
S. 62, Cambridge University Press, New York, 1948.
- 10) L. D. C. BOK, J. G. LEIPOLDT u. S. S. BASSON,
Acta Cryst. B 26, 684 (1970).
- 11) L. D. C. BOK, S. S. BASSON, J. G. LEIPOLDT u.
G. F. S. WESSELS,
Acta Cryst. B 27, 1233 (1971).
- 12) L. D. C. BOK u. J. G. LEIPOLDT,
Z. anorg. allg. Chem. 344, 86 (1966).

- 13) L. D. C. BOK, J. G. LEIPOLDT u. S. S. BASSON,
J. S. African Chem. Inst. 19, 62 (1966).
- 14) L. D. C. BOK, J. G. LEIPOLDT u. J. L. MYBURGH,
J. S. African Chem. Inst. 20, 197 (1967).
- 15) B. BREHLER,
Fortschr. Mineral. 39, 338 (1961).
- 16) B. BREHLER,
Naturwissenschaften 46, 554 (1959).
- 17) B. BREHLER,
Z. Kristallogr. 114, 66 (1960).
- 18) H. BRASSEUR u. L. PAULING,
J. Amer. chem. Soc. 60, 2886 (1938).
- 19) C. BRINK u. C. H. MCGILLAVRY,
Acta Cryst. 2, 158 (1949).
- 20) K. BRODERSEN, G. THIELE u. B. HOLLE,
Z. anorg. allg. Chem. 369, (1969).
- 21) K. BRODERSEN,
Acta Cryst. 8, 723 (1955).
- 22) C. BROSSET,
Z. anorg. allg. Chem. 235, 139 (1937).
- 23) M. J. BUEGER,
Crystal Structure Analysis, J. Wiley & Sons Inc.
New York, 1960.
- 24) R. D. BURBANK u. H. T. EVANS,
Acta Cryst. 4, 148 (1951).
- 25) D. T. CROMER,
J. physic. Chem. 61, 1388 (1957).

- 26) D. T. CROMER u. A. C. LARSON,
Acta Cryst. 15, 397 (1962).
- 27) D. T. CROMER, A. C. LARSON u. R. B. ROOF,
Acta Cryst. 19, 192 (1965).
- 28) N. A. CURRY u. W. A. RUNCIMAN,
Acta Cryst. 12, 674 (1959).
- 29) L. F. DAHL u. D. L. WAMPLER,
Acta Cryst. 15, 946 (1962).
- 30) R. G. DICKINSON,
J. Amer. chem. Soc. 44, 774 (1922).
- 31) J. T. R. DUNSMUIR u. A. P. LANE,
J. inorg. nuclear Chem. 33, 4361 (1971).
- 32) L. DUPONT,
Acta Cryst. B 26, 964 (1970).
- 33) F. EBERT u. H. WOITINEK,
Z. anorg. allg. Chem. 210, 269 (1933).
- 34) N. ELLIOT u. J. HASTINGS,
Acta Cryst. 14, 1018 (1962).
- 35) K. EMERSON u. D. BRITTON,
Acta Cryst. 16, 113 (1963).
- 36) R. H. FENN,
Acta Cryst. 20, 20 (1966).
- 37) M. H. FORD - SMITH,
The Chemistry of Complex Cyanides, Her Majesty's
Stationary Office, London 1964.
- 38) J. FRENKEL,
Acta Phys. Chim. URSS 3, 23 (1935).

- 39) P. FUNKE,
Diplomarbeit, Erlangen 1967.
- 40) P. FUNKE,
Dissertation, Erlangen 1969.
- 41) G. GATTOW,
Z. anorg. allg. Chem. 333, 134 (1964).
- 42) V. M. GOLDSCHMIDT,
Fortschr. Mineral. 15, 73 (1931).
- 43) B. GOSSNER u. F. MUSSGUG,
Z. Kristallogr. 69, 446 (1929).
- 44) W. P. GRIFFITH,
J. chem. Soc. [London] , 4070 (1964).
- 45) P. GROTH,
Chemische Kristallographie, Bd. 1, S. 334,
Engelmann, Leipzig 1906.
- 46) A. GRUND u. M. PIZY,
Acta Cryst. 5, 837 (1952).
- 47) H. M. HAENDLER u. W. J. BERNARD,
J. Amer. chem. Soc. 73, 5218 (1951).
- 48) E. HELLNER,
Z. Kristallogr. 108, 65 (1959).
- 49) O. HASSEL,
Z. anorg. allg. Chem. 180, 370 (1929).
- 50) International Tables for X-Ray Crystallography Vol. III,
Kynoch Press, Birmingham 1962.
- 51) H. JAKOBI u. B. BREHLER,
Z. Kristallogr. 128, 390 (1969).

- 52) G. JANDER u. B. GRÜTTNER,
Chem. Ber. 81, 114 (1948).
- 53) O. JARCHOW,
Z. anorg. allg. Chem. 383, 40 (1971).
- 54) J. B. JOHNS u. H. R. DIPIETRO,
J. org. Chemistry 29, 1970 (1964).
- 55) L. H. JONES,
Spectrochim. Acta [Oxford] 17, 188 (1961).
- 56) B. KAMENAR u. D. GRDENIĆ,
J. inorg. nuclear Chem. 24, 1039 (1962).
- 57) E. KOCH u. E. HELLNER,
Z. Kristallogr. 133, 242 (1971).
- 58) K. KUGIMIYA u. H. STEINFINK,
Inorg. Chem. 7, 1762 (1968).
- 59) J. A. LELY,
Dissertation, S. 84, Utrecht 1942.
- 60) J. A. LELY u. J. M. BIJVOET,
Recueil Trav. Chim. Pays-Bas 61, 244 (1942).
- 61) W. L. W. LUDEKENS u. A. J. E. WELCH,
Acta Cryst. 5, 841 (1952).
- 62) C. MAHON,
Inorg. Chem. 10 (8), 1813 (1971).
- 63) C. MAHON u. D. BRITTON,
Inorg. Chem. 10 (10), 2331 (1971).
- 64) F. MELLER u. I. FANKUCHEN,
Acta Cryst. 8, 343 (1955).
- 65) F. H. MOORE,
Acta Cryst. 16, 1169 (1963).

- 66) M. L. MOREAU - COLIN,
Bull. Soc. franc. Minér. Crist. 91, 332 (1968).
- 67) H. F. McMURDIE, J. de GROOT, M. MORRIS u. H. E. SWANSON,
J. Res. nat. Bur. Standards, A. 73 (6), 621 (1969).
- 68) G. NATTA u. L. PASSERINI,
Gazz. chim. ital. 61, 191 (1931).
- 69) L. NYQVIST u. G. JOHANSSON,
Acta chem. scand. 25, 1615 (1971).
- 70) H. R. OSWALD u. H. JAGGI,
Helv. chim. Acta 43, 72 (1960).
- 71) H. R. OSWALD,
Helv. chim. Acta 43, 77 (1960).
- 72) V. M. PADMANABHAN u. V. S. YDOVA,
Acta Cryst. B 25, 647 (1969).
- 73) L. PAULING,
The Nature of the Chemical Bond, 3 rd. Ed.
Cornell Univ. Press 1960.
- 74) R. A. PENNEMANN u. L. H. JONES,
J. inorg. nuclear Chem. 20, 19 (1961).
- 75) A. PERRET u. R. PERROT,
Helv. chim. Acta 15, 1165 (1932).
- 76) W. J. A. M. PETERSE u. J. H. PALM,
Acta Cryst. 20, 147 (1966).
- 77) H. G. ROSSMANN, R. A. JACOBSEN, F. L. HIRSHFELD;
u. W. N. LIPSCOMP,
Acta Cryst. 12, 530 (1959).
- 78) K. ROSSMANITH,
Mh. Chem. 96, 1690 (1965).

- 79) R. C. SECCOMBE u. C. H. L. KENNARD,
J. organometallic Chem. [Amsterdam] 18(2), 243 (1969).
- 80) A. SEQUEIRA u. R. CHIDAMBARAM,
Acta Cryst. 20, 910 (1966).
- 81) E. A. SHUGAM u. G. S. ZHDANOV,
Acta Physiochim. URSS 20, 247 (1945).
- 82) G. H. STOUT u. L. H. JENSEN,
X-Ray Structure Determination, Macmillan Comp.,
New York 1968.
- 83) G. N. TISHCHENKO,
Tr. Inst. Kristallogr. Akad. Nauk SSSR 1955, 93.
- 84) H. J. VERWEEL u. J. M. BIJVOET,
Z. Kristallogr. 100, 201 (1938).
- 85) K. WEBER,
Acta Cryst. 256, 1174 (1969).
- 86) A. F. WELLS,
J. chem. Soc. [London] 1947, 1662.
- 87) A. F. WELLS,
Structural Inorganic Chemistry, 3rd Edition, S.894,
Oxford at the Claredon Press 1962.
- 88) J. G. WHITE,
Acta Cryst. 16, 397 (1963).
- 89) W. H. ZACHARIASEN u. G. E. ZIEGLER,
Z. Kristallogr. 81, 92 (1932).
- 90) W. H. ZACHARIASEN,
Acta Cryst. 16, 1139 (1963).
- 91) G. S. ZHDANOV,
Compt. Rend. Acad. Sci. URSS 31, 352 (1941).

- 92) G. S. ZHDANOV u. E. A. SHUGAM,
Doklady Akad. Nauk USSR 45, 312 (1944).
- 93) G. S. ZHDANOV u. E. A. SHUGAM ,
J. Chem. Phys. USSR 19, 433 (1945).

L E B E N S L A U F

- Geboren: 27. April 1943 in Donaustauf als Sohn des
Polizeihauptmeisters Konrad Bauer und
seiner Ehefrau Marie, geb. Ferstl.
- Schulbildung: Volksschule von 1949 - 1954 in Lauf a.d.Peg.
Oberrealschule von 1954 - 1963 in Hersbruck.
Reifezeugnis: Juli 1963.
- Wehrdienst: Vom Oktober 1963 bis September 1965.
- Studium der Chemie: Vom Wintersemester 1965/66 bis Februar
1971 an der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg.
Vordiplom: 19. Februar 1968
Hauptdiplom: 26. Februar 1971
- Tätigkeit am Institut für Anorganische Chemie I der Univer-
sität Erlangen-Nürnberg:
Vom 1. Mai 1970 bis 31. August 1971 als
studentische bzw. wissenschaftliche Hilfs-
kraft, seit 1. September 1971 als Verwalter
der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen
Assistenten.
- Eheschließung: Am 3. April 1970 mit Barbara Bauer,
geb. Gumann.
- Vorliegende Doktorarbeit führte ich am Institut für An-
organische Chemie I der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg in der Zeit vom März 1971 bis Mai 1973
unter Leitung von Priv. Doz. Dr. G. Thiele aus.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990